



09/29/00

JC836 U.S. PTO
09/29/00**UTILITY
PATENT APPLICATION
TRANSMITTAL**

(Only for new nonprovisional applications under 37 CFR 1.53(b))

Attorney Docket No.

197893US0

First Inventor or Application Identifier

Sanae TAGAMI, et al.

Title

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

APPLICATION ELEMENTS

See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents

ADDRESS TO:

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, DC 20231

1. ☒ Fee Transmittal Form (e.g. PTO/SB/17)
(Submit an original and a duplicate for fee processing)
2. ☒ Specification Total Pages **70**
3. ☒ Drawing(s) (35 U.S.C. 113) Total Sheets **3**
4. ☒ Oath or Declaration Total Pages **4**
- a. ☒ Newly executed (original)
- b. ☐ Copy from a prior application (37 C.F.R. §1.63(d))
(for continuation/divisional with box 15 completed)
- i. ☐ **DELETION OF INVENTOR(S)**
Signed statement attached deleting inventor(s) named
in the prior application, see 37 C.F.R. §1.63(d)(2) and
1.33(b).
5. ☐ Incorporation By Reference (usable if box 4B is checked)
The entire disclosure of the prior application, from which a copy of the
oath or declaration is supplied under Box 4B, is considered to be part
of the disclosure of the accompanying application and is hereby
incorporated by reference therein

ACCOMPANYING APPLICATION PARTS

6. ☐ Assignment Papers (cover sheet & document(s))
7. ☐ 37 C.F.R. §3.73(b) Statement ☐ Power of Attorney
(when there is an assignee)
8. ☐ English Translation Document (if applicable)
9. ☐ Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1449 ☐ Copies of IDS Citations
10. ☐ Preliminary Amendment
11. ☒ White Advance Serial No. Postcard
12. ☐ Small Entity Statement(s) ☐ Statement filed in prior application. Status still proper and desired.
13. ☒ Certified Copy of Priority Document(s) (1)
(if foreign priority is claimed)
14. ☒ Other: Notice of Priority, Statement Re Filing in Foreign Language

15. If a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box, and supply the requisite information below.

☐ Continuation ☐ Divisional ☐ Continuation-in-part (CIP) of prior application no.:

Prior application information: Examiner:

Group Art Unit:

16. Amend the specification by inserting before the first line the sentence:

☐ This application is a ☐ Continuation ☐ Division ☐ Continuation-in-part (CIP)
of application Serial No. Filed on☐ This application claims priority of provisional application Serial No. Filed**17. CORRESPONDENCE ADDRESS****22850**

(703) 413-3000

FACSIMILE: (703) 413-2220

Name:	Norman F. Oblon	Registration No.:	24,618
Signature:	<i>Chm McClelland</i>	Date:	9/29/00
Name:	C. Irvin McClelland	Registration No.:	

Registration Number 21,124

Docket No. 197893US0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

INVENTOR(S) Sanae TAGAMI, et al.

SERIAL NO: New Application

FILING DATE: Herewith

FOR: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

FEE TRANSMITTAL

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE	CALCULATIONS
TOTAL CLAIMS	11 - 20 =	0	× \$18 =	\$0.00
INDEPENDENT CLAIMS	2 - 3 =	0	× \$78 =	\$0.00
<input checked="" type="checkbox"/> MULTIPLE DEPENDENT CLAIMS (If applicable)			+ \$260 =	\$260.00
<input type="checkbox"/> LATE FILING OF DECLARATION			+ \$130 =	\$0.00
BASIC FEE				\$690.00
TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS				\$950.00
<input type="checkbox"/> REDUCTION BY 50% FOR FILING BY SMALL ENTITY				\$0.00
<input checked="" type="checkbox"/> FILING IN NON-ENGLISH LANGUAGE			+ \$130 =	\$130.00
<input type="checkbox"/> RECORDATION OF ASSIGNMENT			+ \$40 =	\$0.00
TOTAL				\$1,080.00

- ☐ Please charge Deposit Account No. 15-0030 in the amount of _____ A duplicate copy of this sheet is enclosed.
- ☒ A check in the amount of **\$1,080.00** to cover the filing fee is enclosed.
- ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required for the papers being filed herewith and for which no check is enclosed herewith, or credit any overpayment to Deposit Account No. 15-0030. A duplicate copy of this sheet is enclosed.

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Date: 9/29/00



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 11/98)

Docket No. 197893US0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Sanae TAGAMI, et al.

SERIAL NO. NEW APPLICATION

FILING DATE: HEREWITH

FOR: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE



STATEMENT RE FILING IN FOREIGN LANGUAGE

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

It is hereby stated that the subject application is being filed in a foreign language, in accordance with the provisions of 37 CFR 1.52(d).

An accurate English translation, and a suitable amendment placing the application and claims thereof into proper U.S. format if needed, will be filed in due course.

Respectfully Submitted,

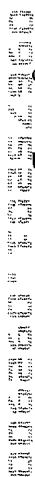
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland

Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び新規化合物に関するものである。

背景技術

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

最近では、有機EL素子ディスプレイの実用化が開始されているものの、フルカラー表示素子は開発途中である。特に、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機EL素子用発光材料が求められている。

これらを解決しようとするものとして、例えば特開平8-311442号公報には、ナфтаセン又はペンタセン誘導体を発光層に添加した赤色発光素子が開示されている。この発光素子は、赤色純度は優れているものの、発光効率が0.7 lm/Wと低く、平均寿命も150hr未満と不十分であった。平均寿命は、実用化するためには、最低数千hr必要である。また、特開平3-162481号公報には、ジシアノメチレン（DCM）系化合物を発光層に添加した素子も開示

されているが赤色の純度が不十分であった。さらに、特開平10-340782号公報や特開平11-40360号公報などには、フルオランテン系化合物を含有する有機EL素子が開示されている。しかしながら、同公報に開示された化合物を用いた素子が黄色～赤色系に発光せず、発光効率も4cd/A以下と不十分であった。

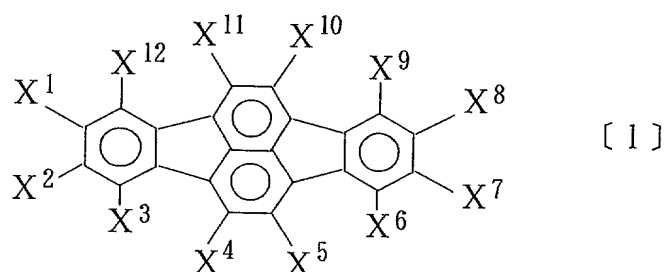
発明の開示

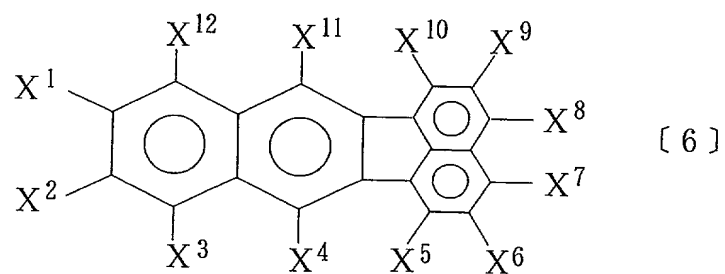
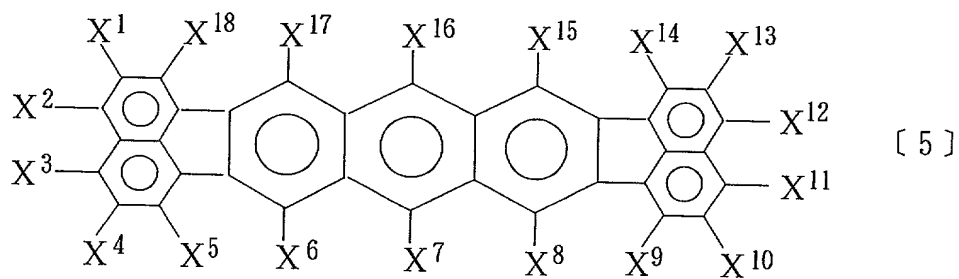
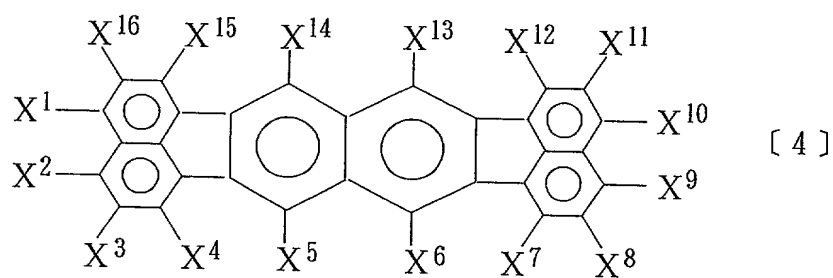
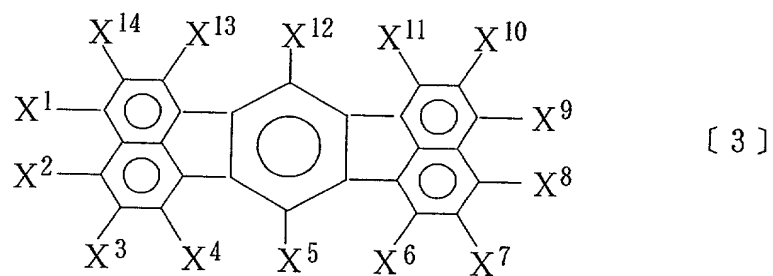
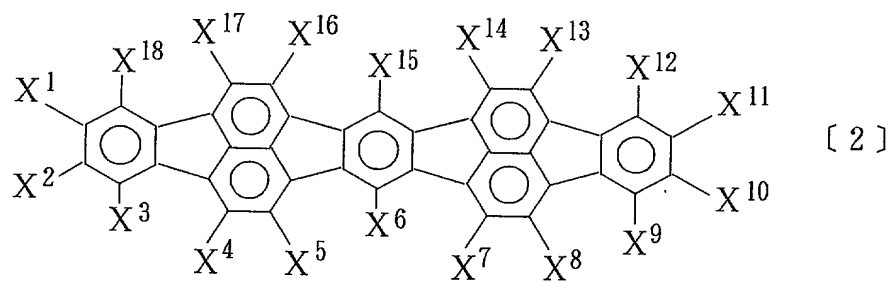
本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び新規化合物を提供することを目的とするものである。

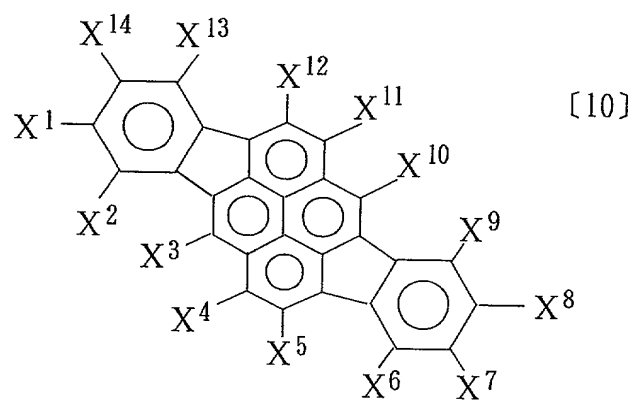
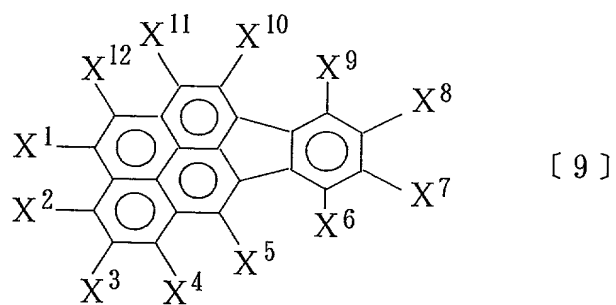
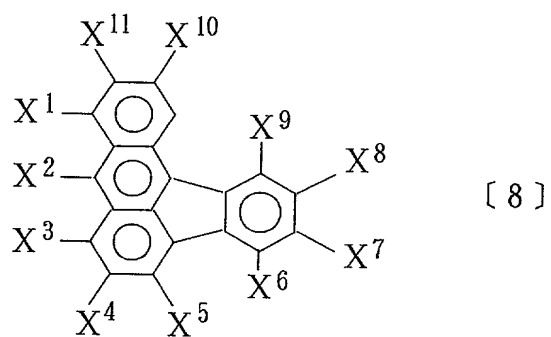
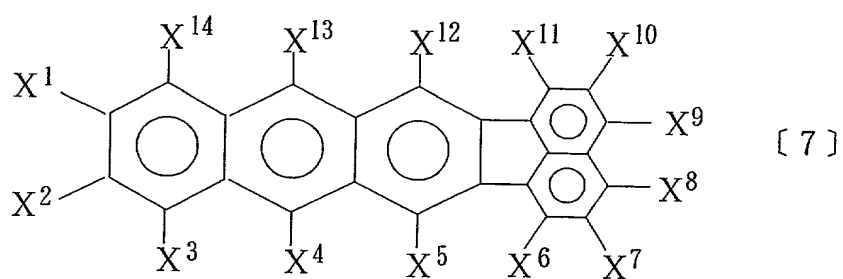
本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を発光材料として利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。

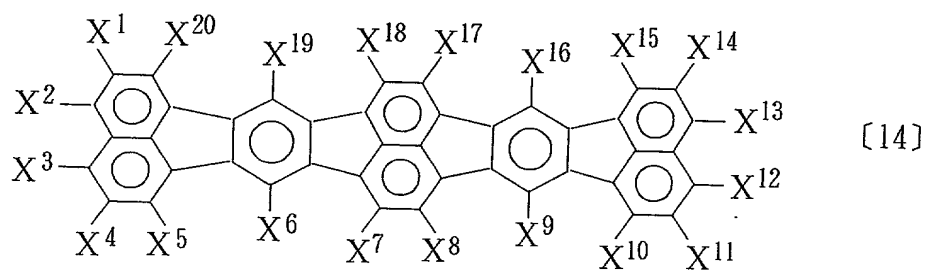
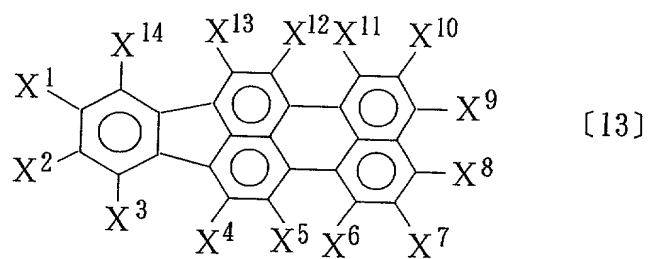
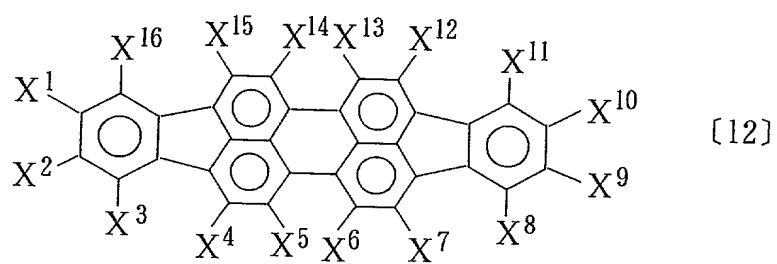
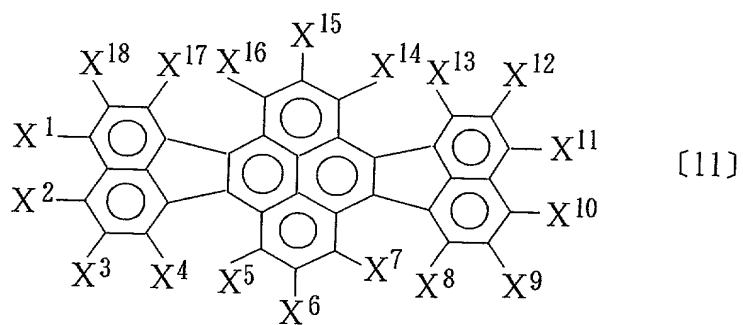
すなわち、本発明の有機EL素子は、少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有する。

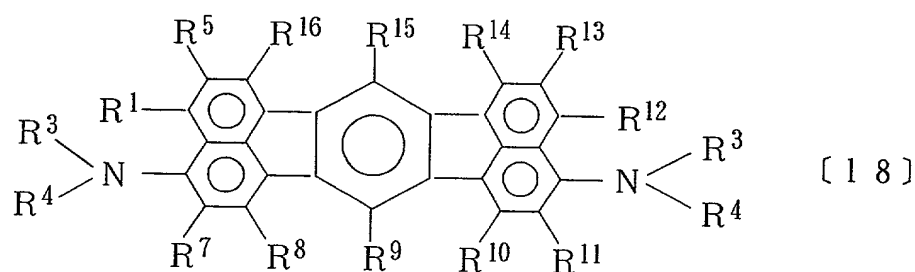
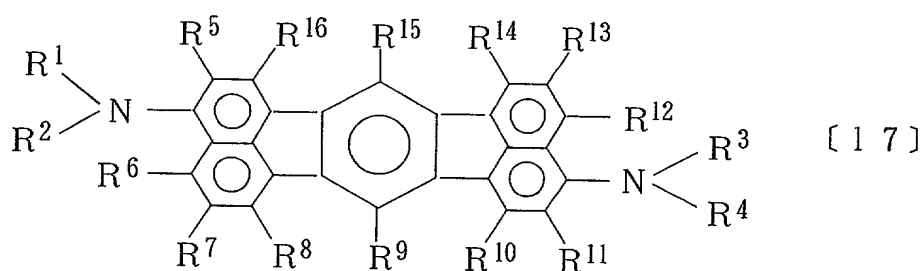
前記化合物は、下記一般式〔1〕～〔18〕のいずれかで示される化合物であることが好ましい。











〔一般式〔17〕～〔18〕式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基であり、 R^1 と R^2 及び／又は R^3 と R^4 は、炭素－炭素結合又は－O－，－S－を介して結合していてもよい。 $R^5 \sim R^{16}$ は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $R^5 \sim R^{16}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。ただし、各式中の置換基 $R^5 \sim R^{16}$ の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。〕

[illegible]

図3 本発明の新規化合物の別の例の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

一般式〔1〕～〔16〕式中、 $X^1 \sim X^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $X^1 \sim X^{20}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。ただし、各式中の置換基 $X^1 \sim X^i$ ($i = 12 \sim 20$)の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。ここで、隣接する置換基がアリール基であり、同一である場合には、隣接する結合手が2価の芳香環基に結

合することを意味する。

一般式〔17〕～〔18〕式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基であり、 R^1 と R^2 及び／又は R^3 と R^4 は、炭素-炭素結合又は-O-、-S-を介して結合していてもよい。 $R^5 \sim R^{16}$ は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $R^5 \sim R^{16}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。ただし、各式中の置換基 $R^5 \sim R^{16}$ の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。

ここで、上記一般式〔1〕～〔18〕の化合物において好ましい化合物を以下に示す。

含フルオランテン骨格が、少なくとも5つ以上の縮合環よりなることが好ましく、さらに好ましくは6つ以上の縮合環よりなることである。このような化合物を用いることにより、より長波長の黄色～赤色系の発光が可能である。

含フルオランテン骨格が、アミノ基で置換されていることが好ましい。このような化合物を用いることにより、より長寿命の発光材料が得られる。

このアミノ基は、置換もしくは無置換のアリールアミノ基であることが好ましく、さらに好ましくはジアリールアミノ基である。このような化合物を用いることにより、前記化合物を発光層中に2重量%以上の高い濃度で添加しても、濃度消光しにくく、高い効率の素子を得ることができる。

前記化合物は、線対称、回転対称などの対称性を有していることが好ましい。

このような化合物を用いることにより、素子の耐久性が向上するとともに、蛍光量子効率が高くなる。

前記化合物は、10個以上の六員環又は五員環構造を有することが好ましい。このようにすることで、ガラス転移温度が100℃以上となり、この化合物よりなる層又は添加された層の熱安定性が高まる。

前記化合物は、炭素原子数4以上のアリール基、環状アルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基等が含まれことが好ましい。これらの基は、立耐障害性があるため、濃度消光を防ぐ作用がある。

一般式〔17〕又は〔18〕においては、 R^{15} 及び R^9 が置換基を有する基であることが好ましい。このようにすることで、化合物の酸化、還元に対する安定性が高まり、素子が長寿命となる。

含フルオランテン骨格が、アミノ基で2置換されている化合物、アルケニル基が2置換されている化合物及びアミノ基とアルケニル基とで置換されている化合物は異性体が存在する。

一例として、含フルオランテン骨格が、7, 14-ジフェニルアセナフト〔1, 2-k〕フルオランテンの場合について説明する。

アセナフト〔1, 2-k〕フルオランテンのジブロモ体は、3, 10-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト〔1, 2-k〕フルオランテン（A体）と3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト〔1, 2-k〕フルオランテン（B体）の2種の異性体が存在する。

これら、A体、B体の中間体より得られる最終生成物としては、A体由来のアミノ置換体とB体由来のアミノ置換体が存在する。また、この最終生成物を得る際、（1）ジブロモ体が溶存する反応液の可溶部よりジブロモ体を得るか、（2）前記反応液の可溶部より得た生成物を再度溶媒に溶解した後、再結晶後、析出物よりジブロモ体を得るか、（3）（2）の再結晶後の溶媒中よりジブロモ体を得ることにより、A体、B体の異性体比が異なる。これらの処理方法、処理時に

用いる溶媒種を選択することにより、A体：B体＝10：90～90：10の各種の異性体比（モル比）を持つ目的物を得ることができる。

また、異性対比の誤差の範囲が、①A体：B体＝ $x \pm 10 : y \pm 10$ （ $x + y = 100$ ）であることが好ましく、特に好ましくは②A体：B体＝ $x \pm 5 : y \pm 5$ （ $x + y = 100$ ）である。このような①の場合、異性体比がほぼ一定、②の場合、異性体比が一定と言うことにする。

本発明の前記化合物が異性体を有するときは、複数の異性体を有機層に含有させることができる。好ましくは、異性体をほぼ一定又は一定とし、素子を製造することが好ましい。このようにすることで、素子から放出される発光スペクトルを一定とすることができる。すなわち、発光色を一定とすることができ、さらに異性体比を変えることにより、発光色を変えることができる。また、当然、異性体を排除する場合には、単一の化合物のみを有機層に含有させることも可能である。

また、このような異性体においては、一方の異性体が他方より長波長を発光することができる。このため、好ましくは長波長を発光しうる異性体と該異性体より短波長を発光しうる異性体とのモル比が、90：10～60：40であり、さらに好ましくは99：1～70：30とすることにより、より長波長の発光、例えば赤色発光が可能となる。

なお、異性体比は¹H-NMRを用い異性体ごとにNMRピークのケミカルシフトが異なることを利用し、各々の異性体に帰属するピークシグナルの面積比で算出することができる。

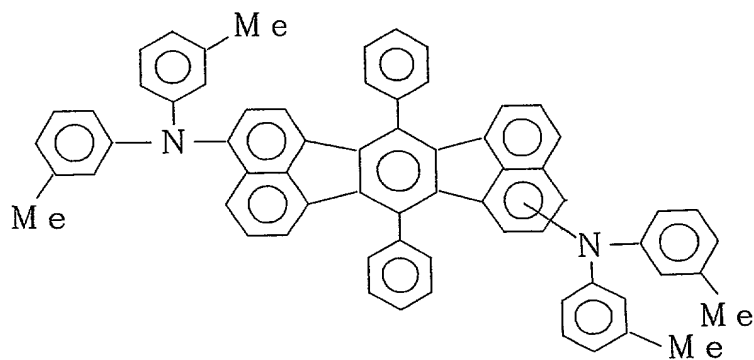
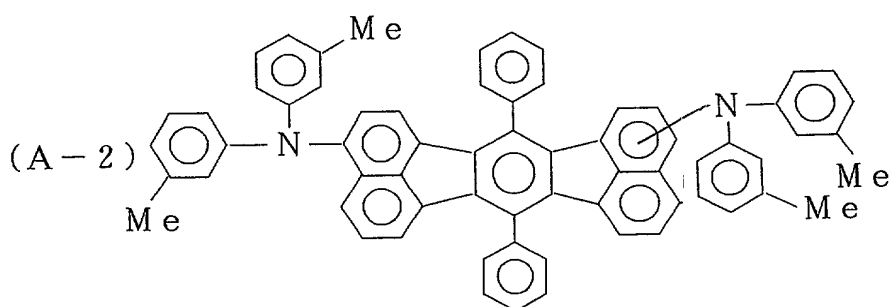
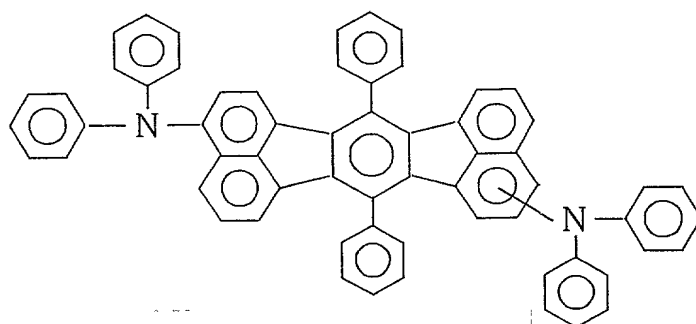
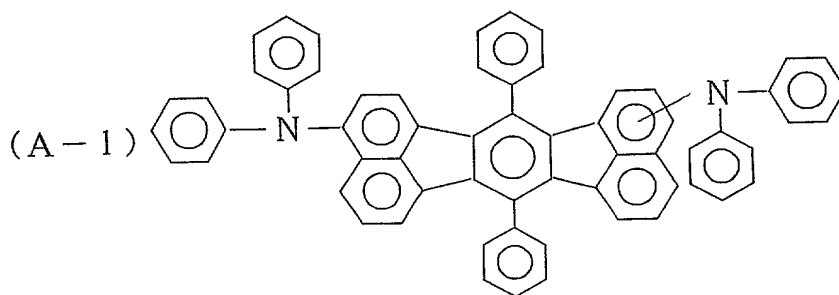
前記有機層が、正孔輸送層及び／又は発光層であることが好ましい。

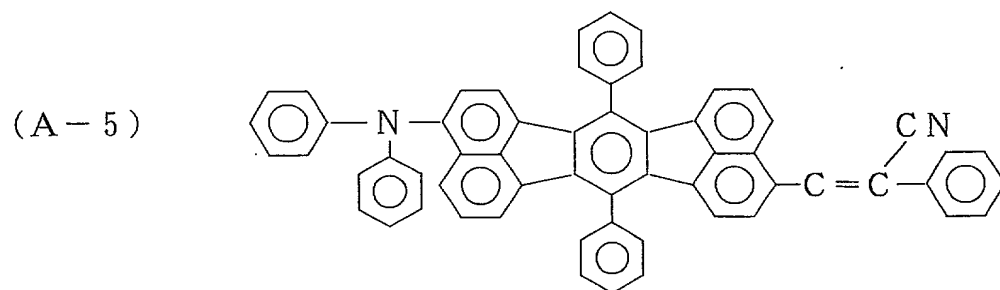
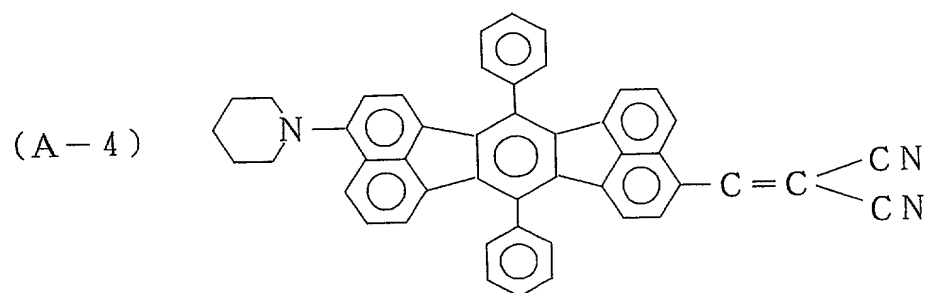
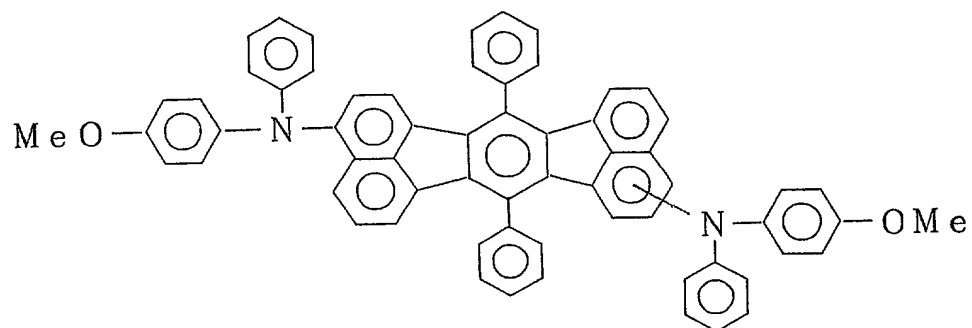
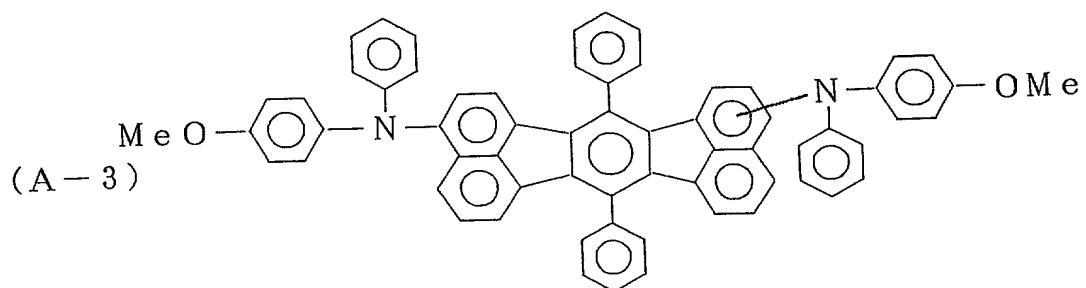
前記有機層と電極との間に無機化合物層を設けていても良い。

本発明の有機EL素子は、赤色系の発光をするものである。

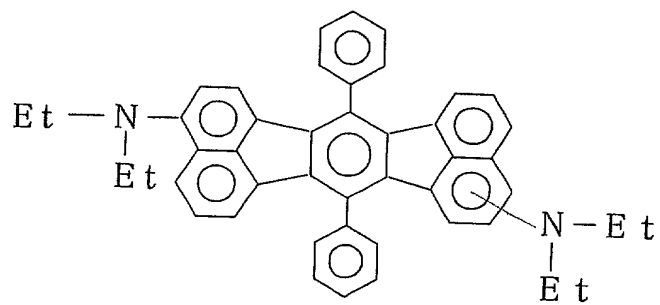
以下に、本発明の一般式〔1〕～〔18〕の化合物の代表例（A-1）～（A-18）及び（B-1）～（B-17）を例示するが、本発明はこの代表例に限

定されるものではない。※M eはメチル基、E tはエチル基を示す。

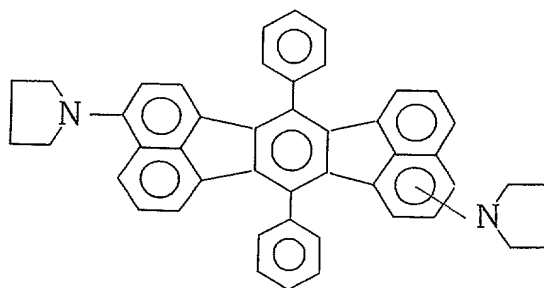




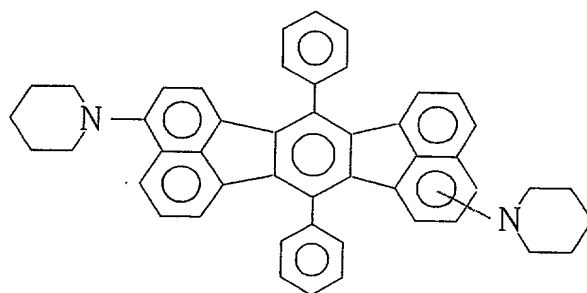
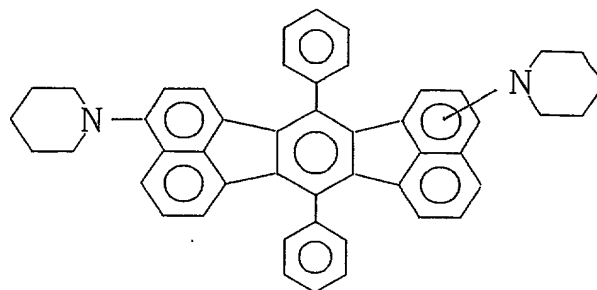
Chemical structure of a bis-phenylphosphazene derivative. The central core consists of a benzene ring fused to two five-membered rings, which are in turn fused to two naphthalene units. Each naphthalene unit is substituted with an ethyl group (Et) on the nitrogen atom. The structure is labeled with 'Et' and 'N-Et'.



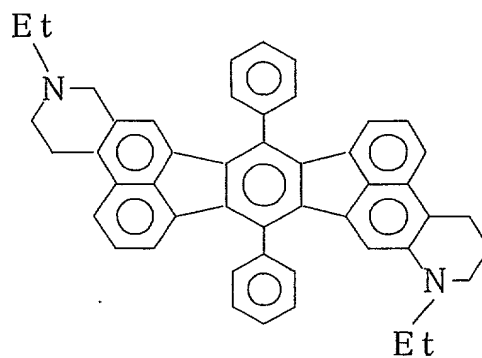
Chemical structure of compound 10: A central benzene ring substituted with two phenyl groups and two fluorenyl groups. Each fluorenyl group is further substituted with a 4-pyrrolidinyl group.



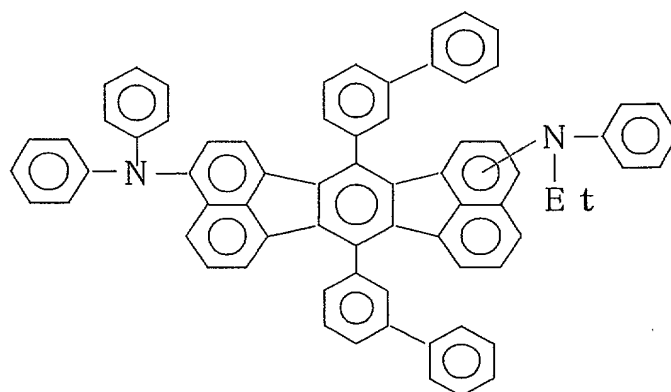
(A-8)

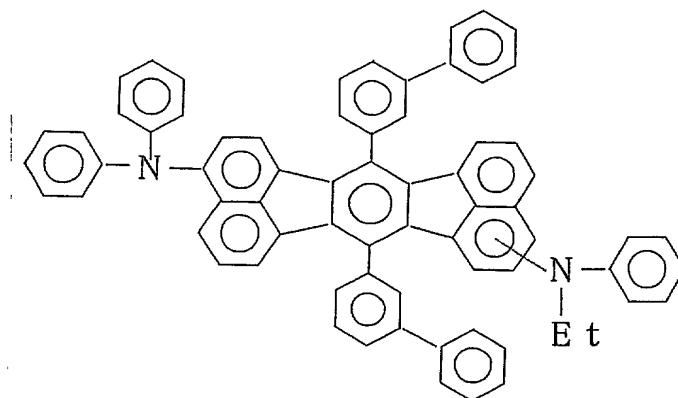


(A-9)

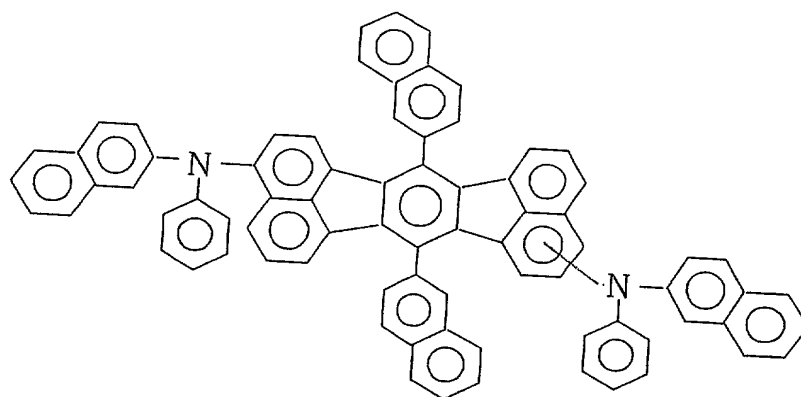
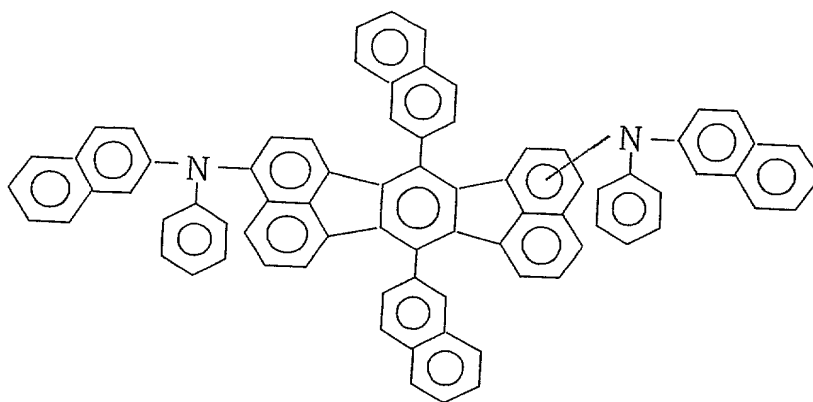


(A-10)

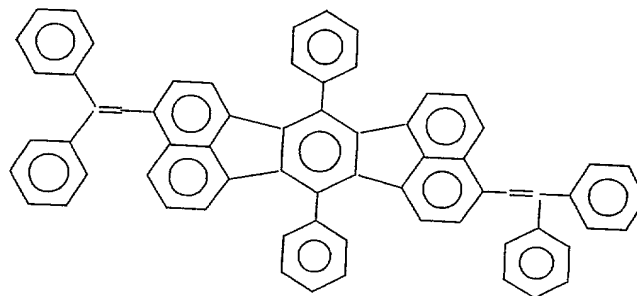




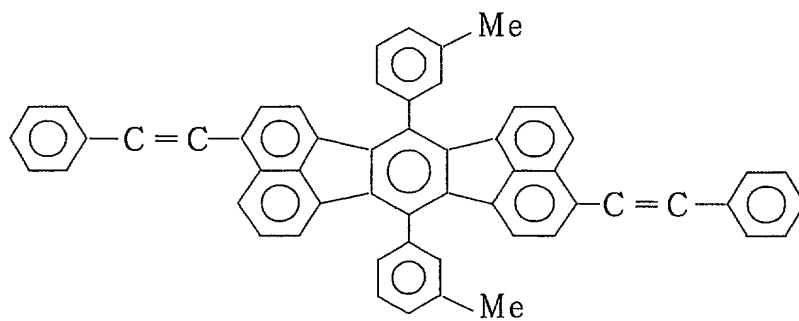
(A-11)



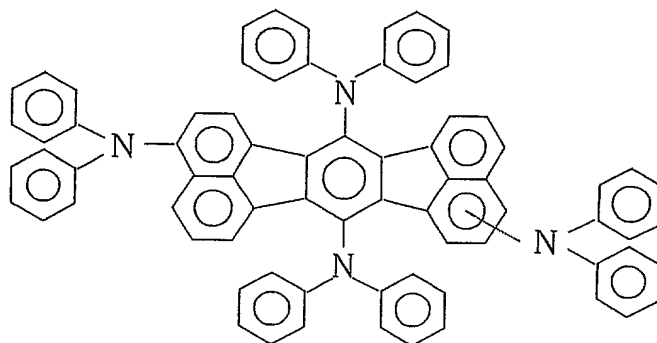
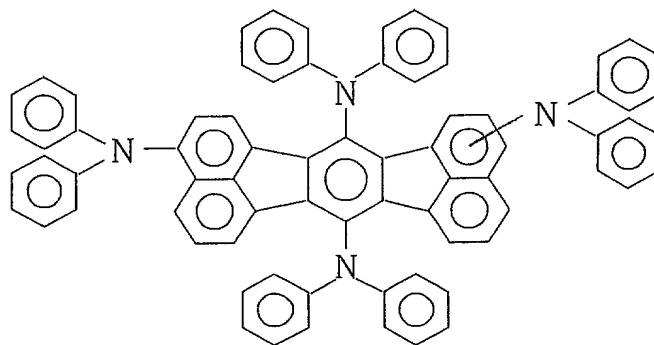
(A-12)



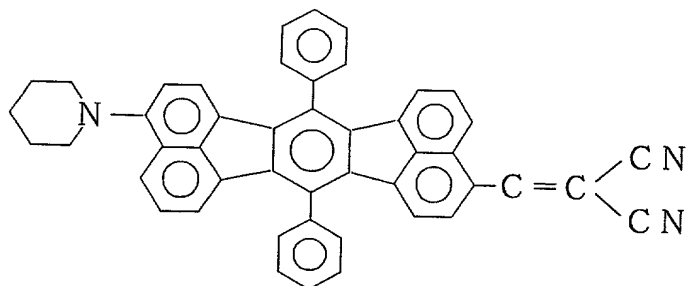
(A-13)



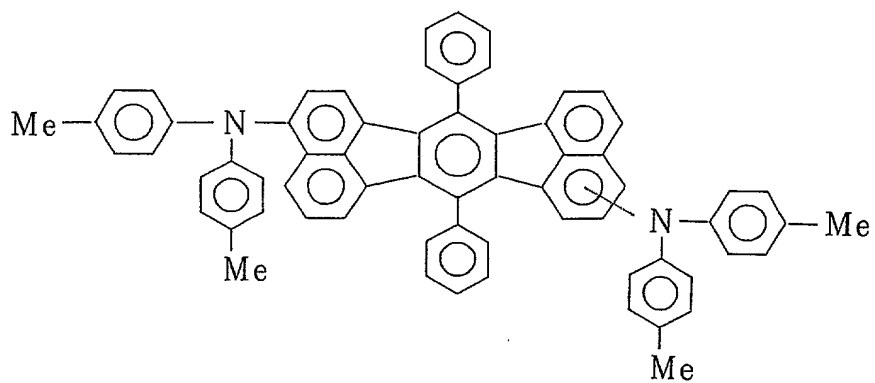
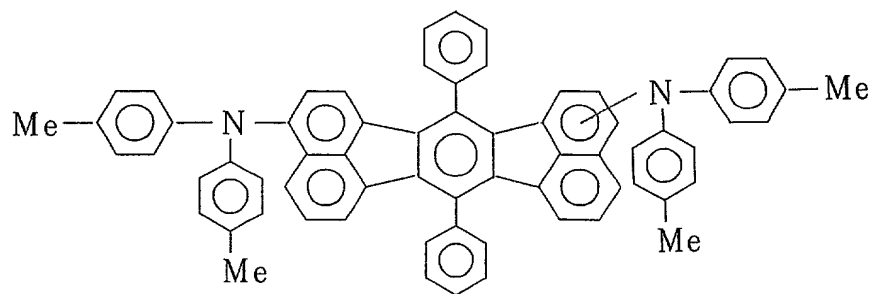
(A-14)



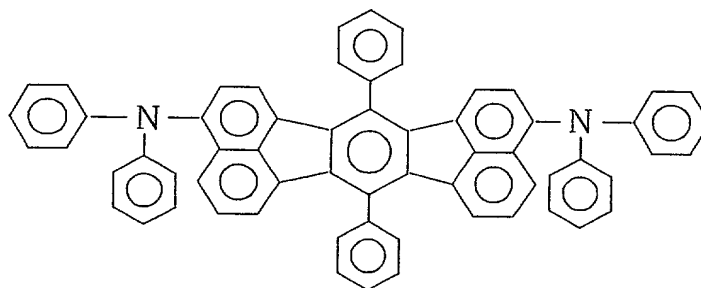
(A-15)



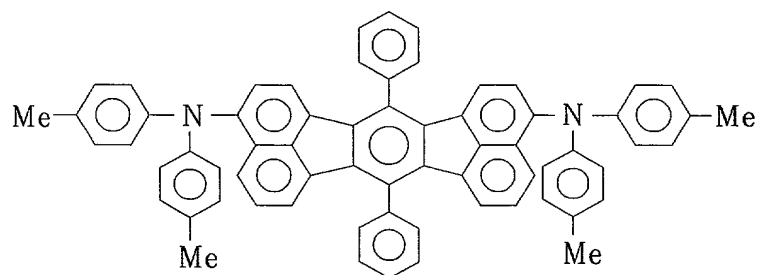
(A-16)



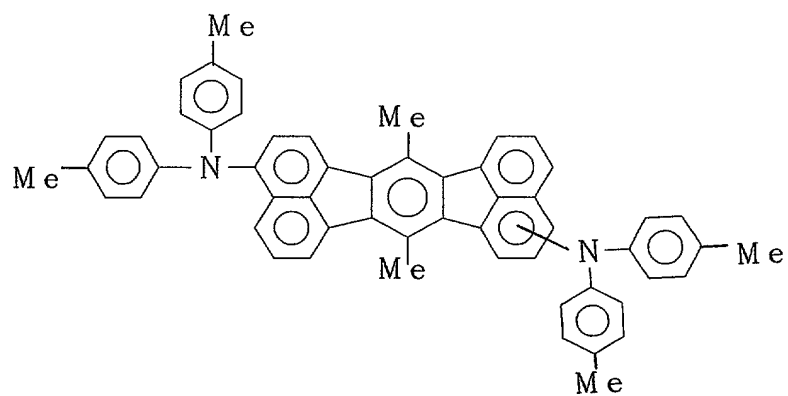
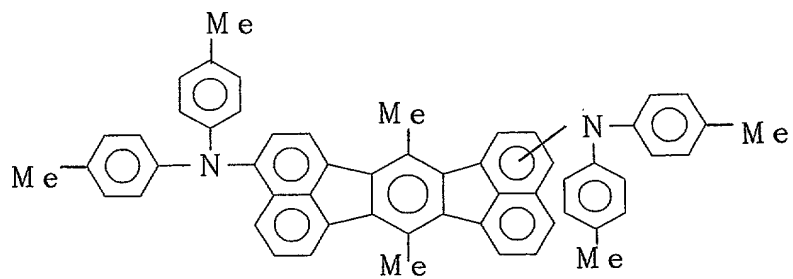
(A-17)



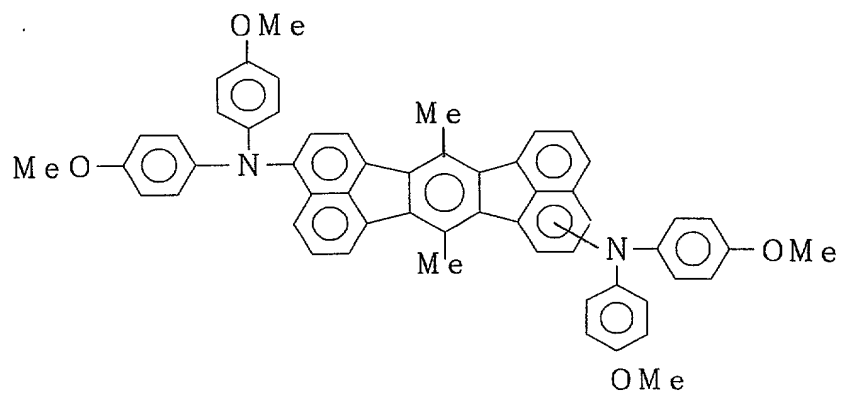
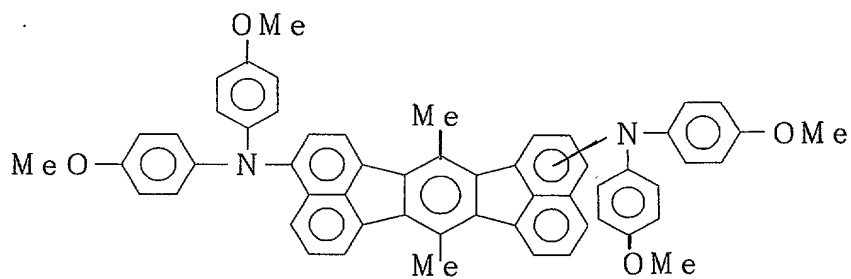
(A-18)



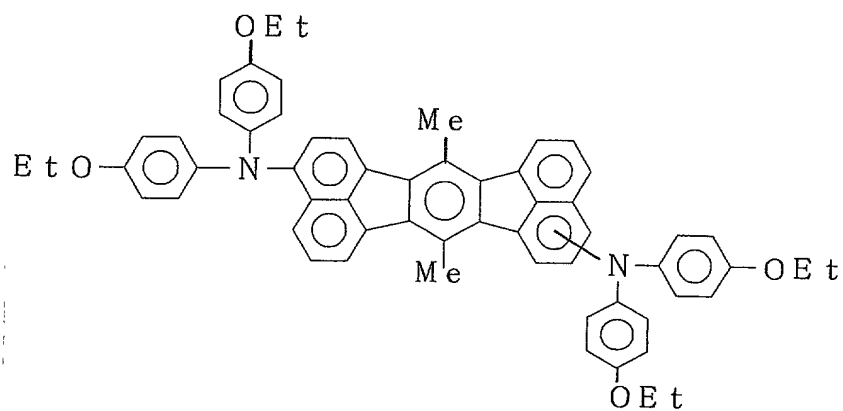
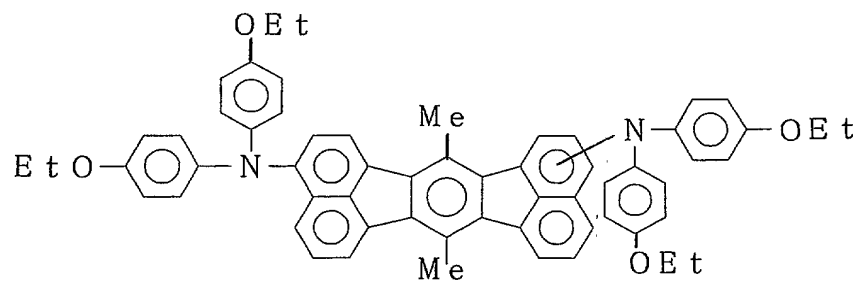
(A-19)



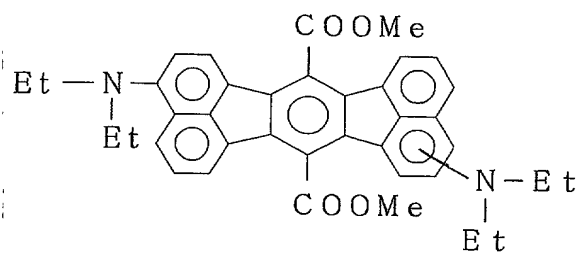
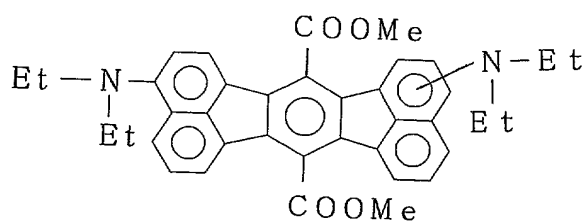
(A-20)



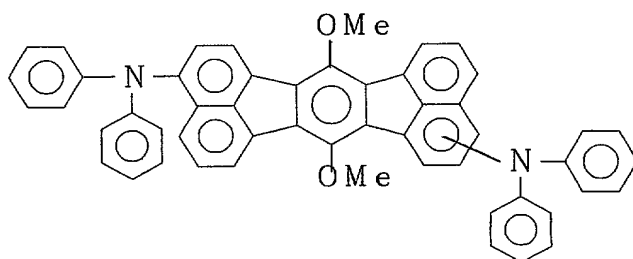
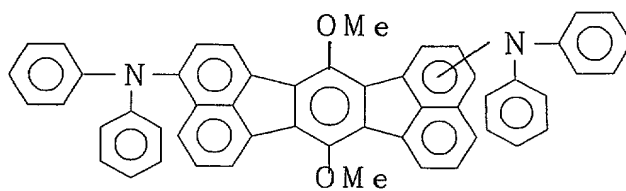
(A-21)



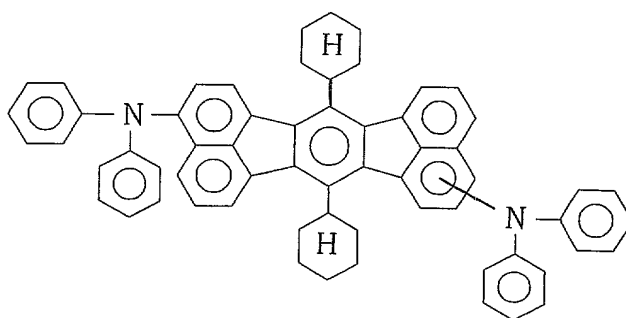
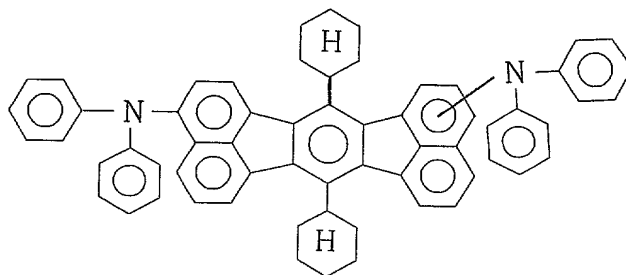
(A-22)



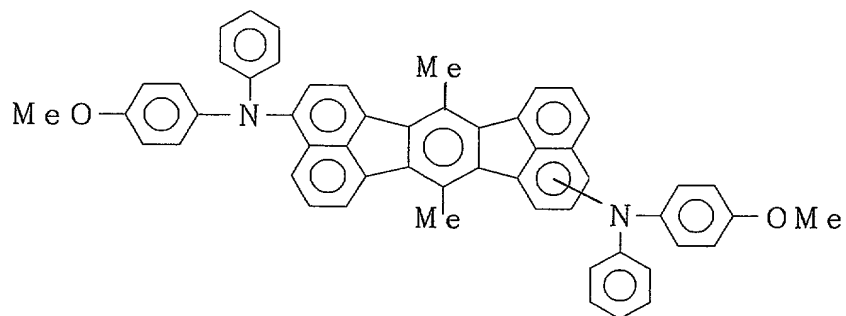
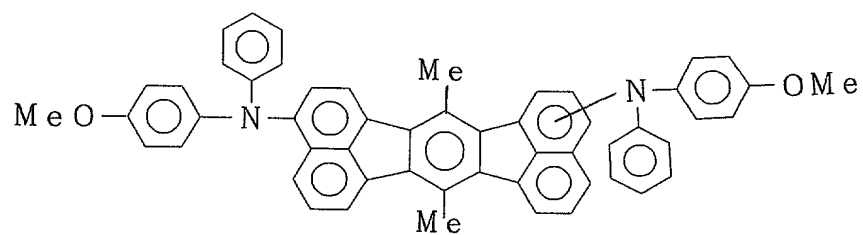
(A-23)



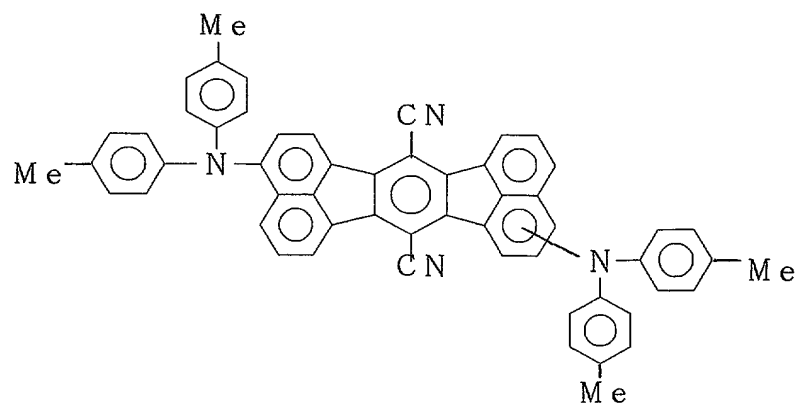
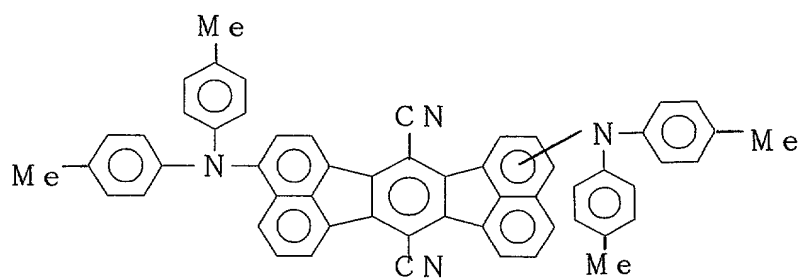
(A-24)

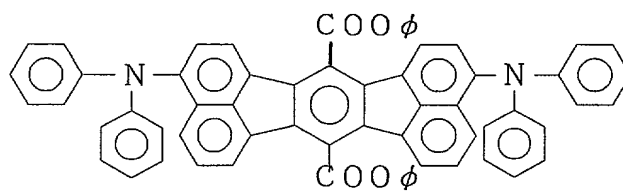
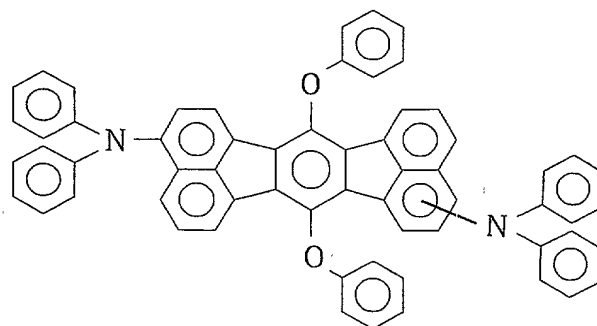


(A-25)



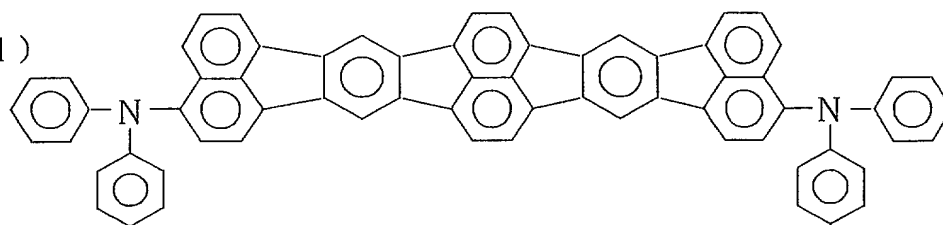
(A-26)



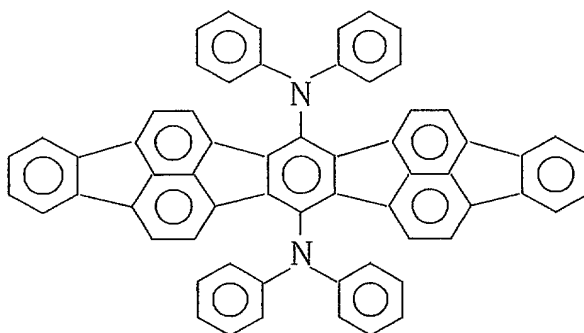


2 3

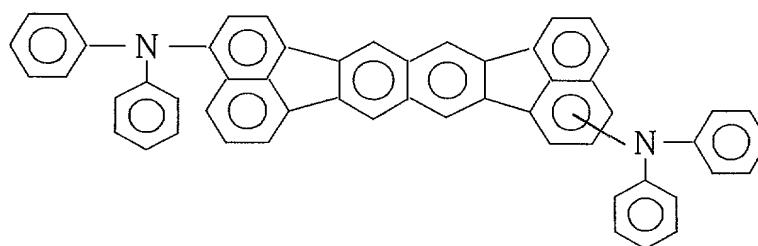
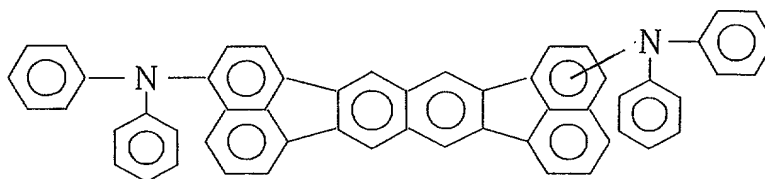
(B-1)

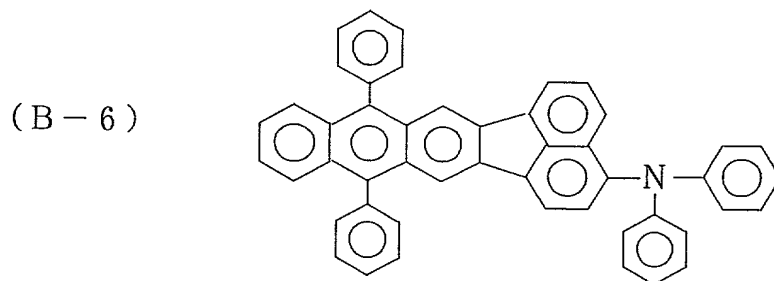
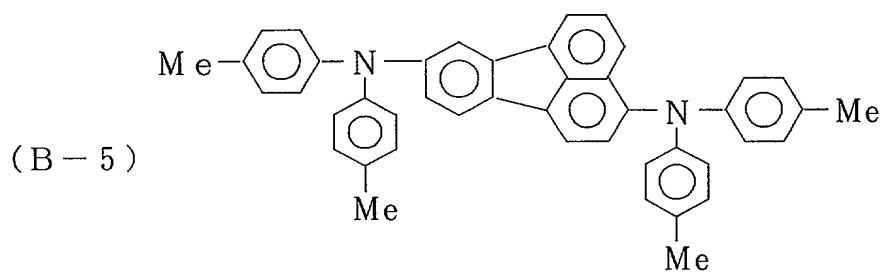
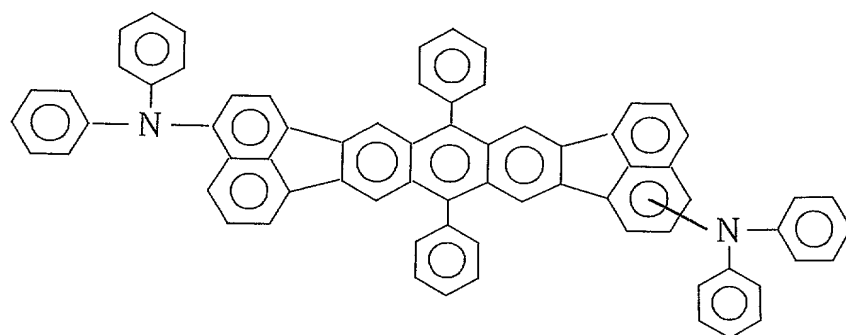
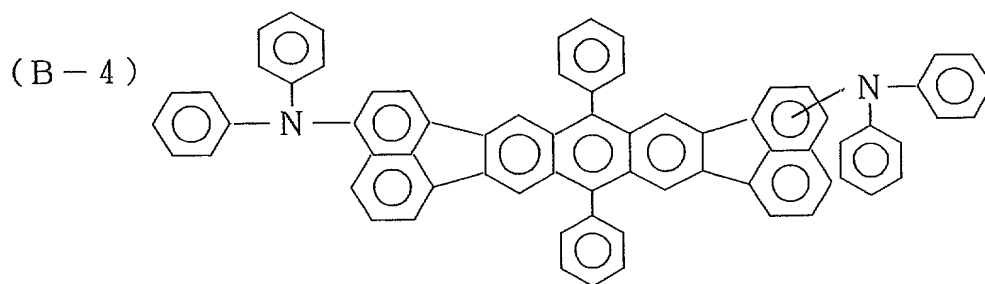


(B-2)

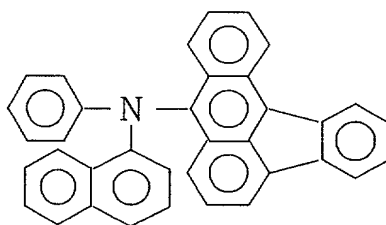


(B-3)

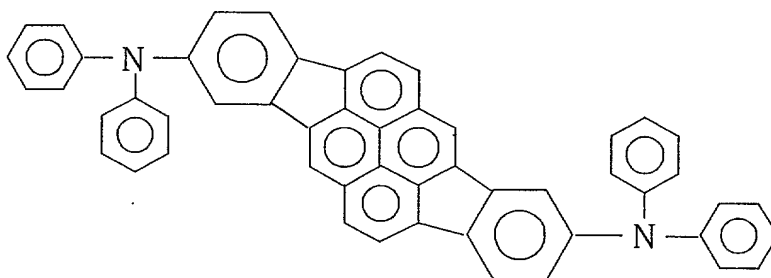




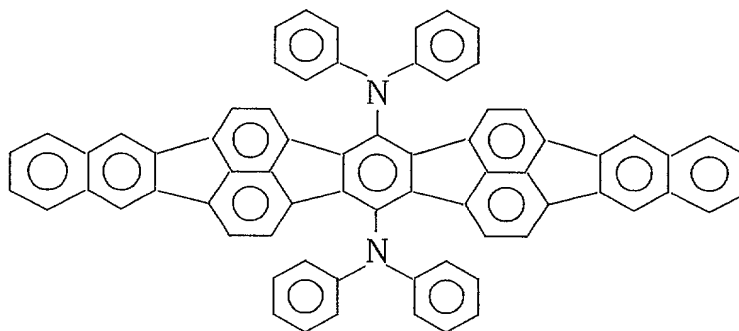
(B - 7)



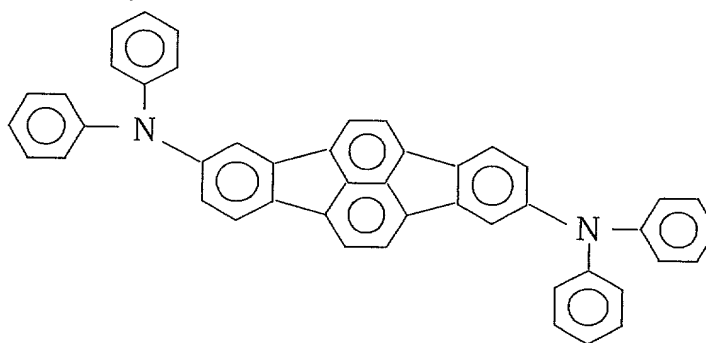
(B - 8)



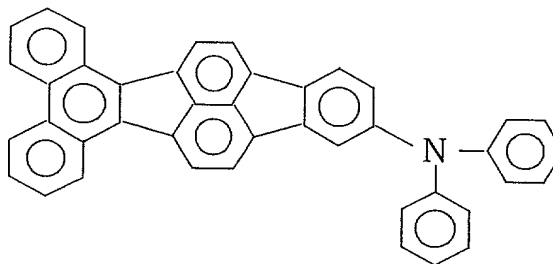
(B - 9)



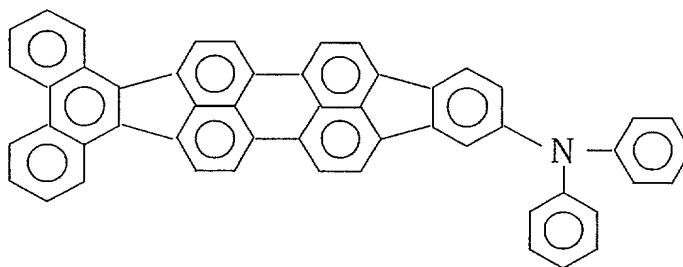
(B-10)



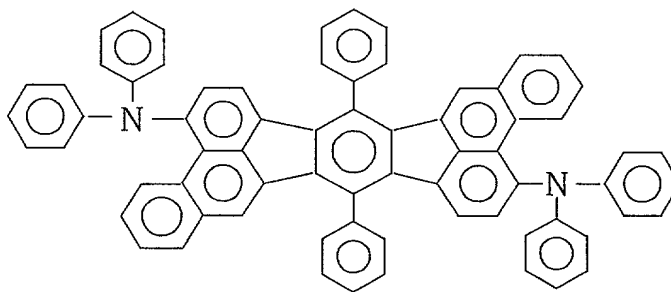
(B-11)



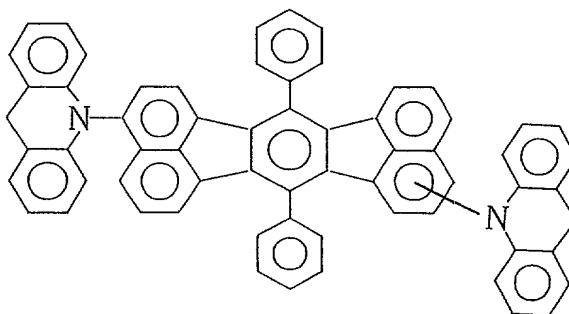
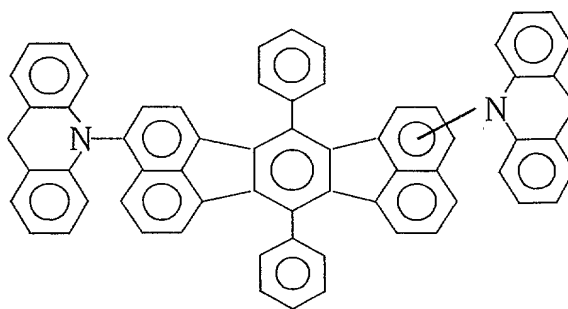
(B-12)



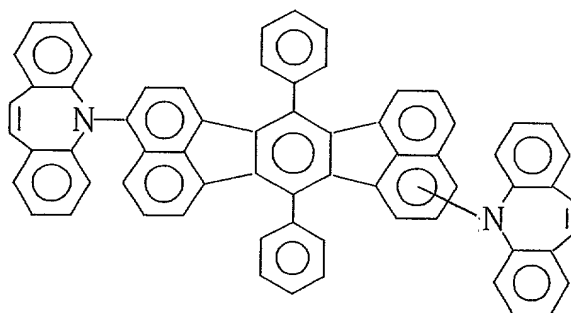
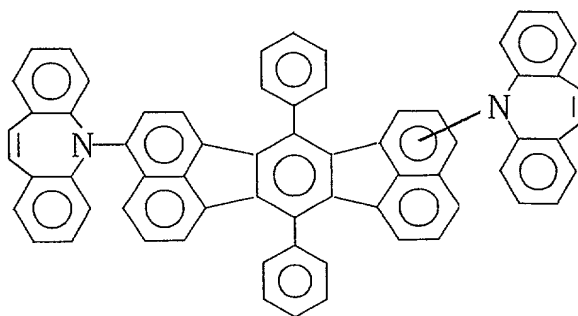
(B-13)



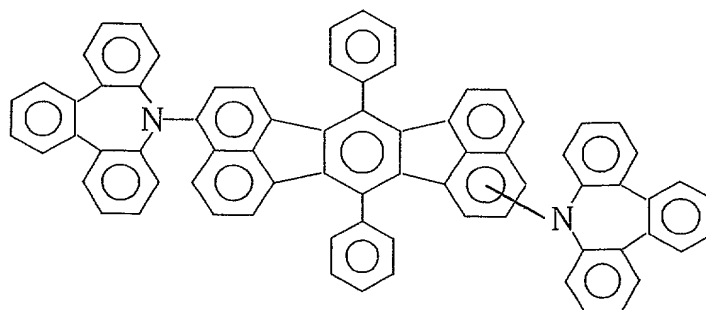
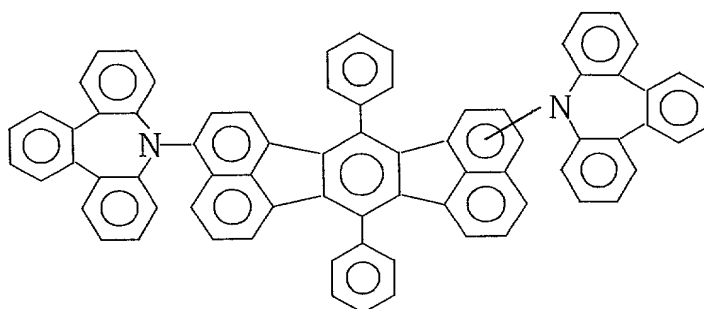
(B-14)



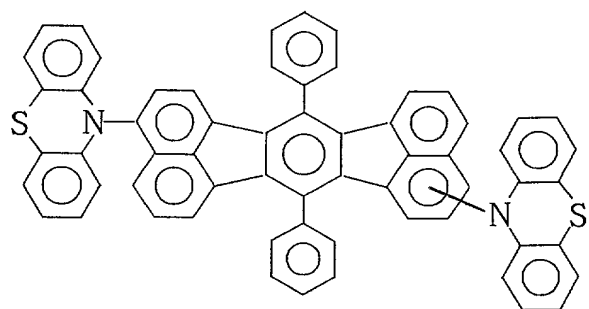
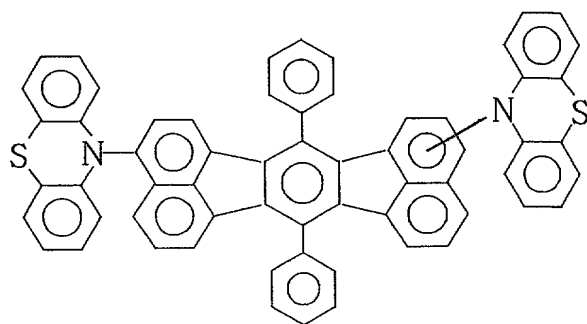
(B-15)



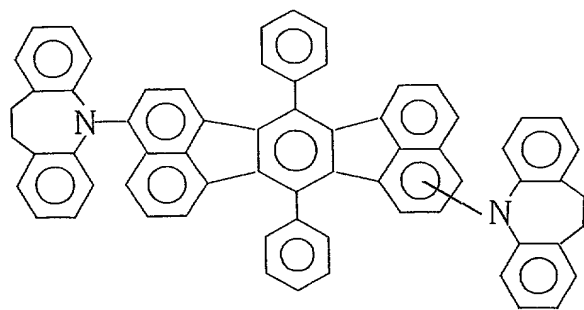
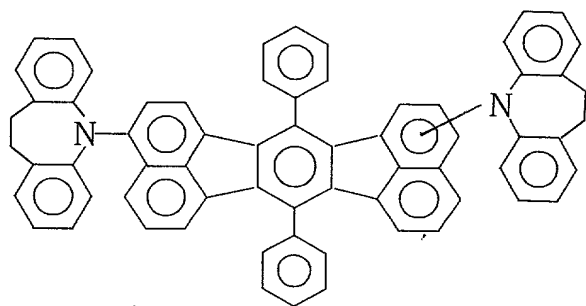
(B-16)



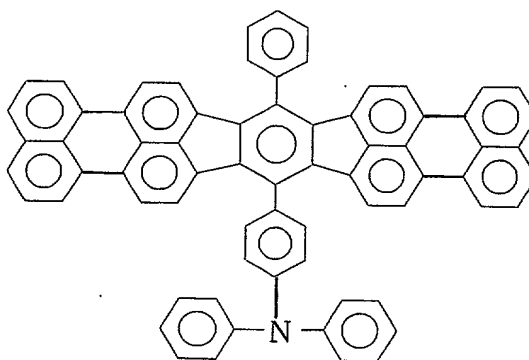
(B-17)



(B-18)



(B - 19)



本発明の有機EL素子に使用する化合物は、含フルオランテン骨格にアミン基又はアルケニル基が置換されているため、蛍光収率が高く、赤色系又は黄色系の発光をする。このため、この化合物を用いた有機EL素子は、赤色系～黄色系に発光し、高発光効率で長寿命である。

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機層を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）の多層構成で積層したものがある。

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式〔１〕～〔１８〕の化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。この化合物の好ましい使用方法としては、発光層、電子注入層、正孔輸送層又は正孔注入層のいずれかの層に、濃度１～７０重量％で添加する。さらに好ましくは、濃度１～２０重量％であり、特に本発明の化合物をドーピング材料として用いることが好ましい。

有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせることができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や白色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

一般式〔1〕～〔18〕の化合物と共に有機層に使用できる発光材料またはホスト材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニ

ン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体の具体例は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4 - n - ブチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、N, N - ビス (4 - ジ - 4 - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

フタロシアニン (Pc) 誘導体の具体例は、 H_2Pc 、 $CuPc$ 、 $CoPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $PdPc$ 、 $FePc$ 、 $MnPc$ 、 $ClAlPc$ 、 $ClGaPc$ 、 $ClInPc$ 、 $ClSnPc$ 、 Cl_2SiPc 、 $(HO)AlPc$ 、 $(HO)GaPc$ 、 $VO P c$ 、 $Ti O P c$ 、 $Mo O P c$ 、 $GaPc-O-GaPc$ 等

のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体ではあるが、これらに限定されるものではない。

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2，5-

ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子においては、有機層中に、一般式〔1〕～〔18〕の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適

本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲナイド層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層（以下、これらを表面層ということがある）を配置するのが好ましい。具体的には、発光媒体層側の陽極表面にケイ素やアルミニウムなどの金属のカルコゲナイド（酸化物を含む）層を、また、発光媒体層側の陰極表面にハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置するのがよい。これにより、駆動の安定化を図ることができる。

前記カルコゲナイドとしては、例えば SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON などが好ましく挙げられ、ハロゲン化金属としては、例えば LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、フッ化希土類金属などが好ましく挙げられ、前記金属酸化物としては、例えば Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO などが好ましく挙げられる。

さらに、本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に電子伝達化合物と還元性ドーパントの混合領域又は正孔伝達化合物と酸化性ドーパントの混合領域を配置するのも好ましい。このようにすることにより、電子伝達化合物が還元され、アニオンとなり混合領域が、より発光媒体に電子を注入、伝達しやすくなる。また、正孔伝達化合物は酸化され、カチオンとなり混合領域がより発光媒体に正孔を注入、伝達しやすくなる。好ましい酸化性ドーパントとしては、各種ルイス酸やアクセプター化合物が挙

げられる。好ましい還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属及びこれらの化合物が挙げられる。

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピニング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5 nmから10 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

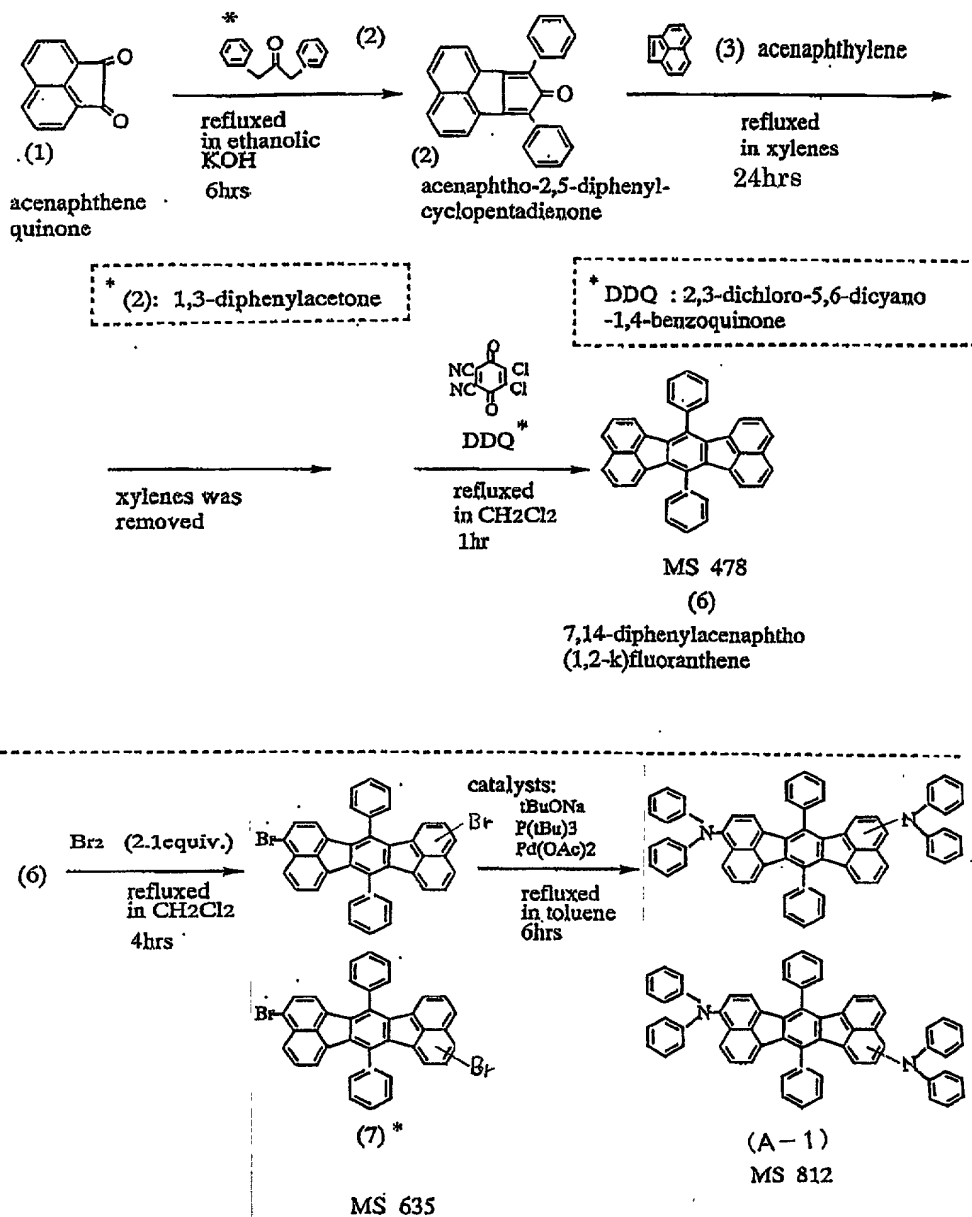
以上のように、有機ＥＬ素子の有機層に本発明の化合物を用いることにより、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機ＥＬ素子を得ることができる。

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

合成例 1 (化合物 A-1)

以下に示す反応経路によって、3, 10-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフトフルオランテンを合成した。



* (1) \longrightarrow (7)

cf. Jeff D. Debad, Allen J. Bard J. Am. Chem. Soc. vol.120 2476 (1998).

(A) 3, 10-及び3, 11-ジブromo-7, 14-ジフェニルアセナフトー[1, 2-k]フルオランテンの合成

J. B. Allenの方法により、アセナフテンキノン(1)を出発原料とし、7, 14-ジフェニルアセナフトー[1, 2-k]フルオランテン(6)を

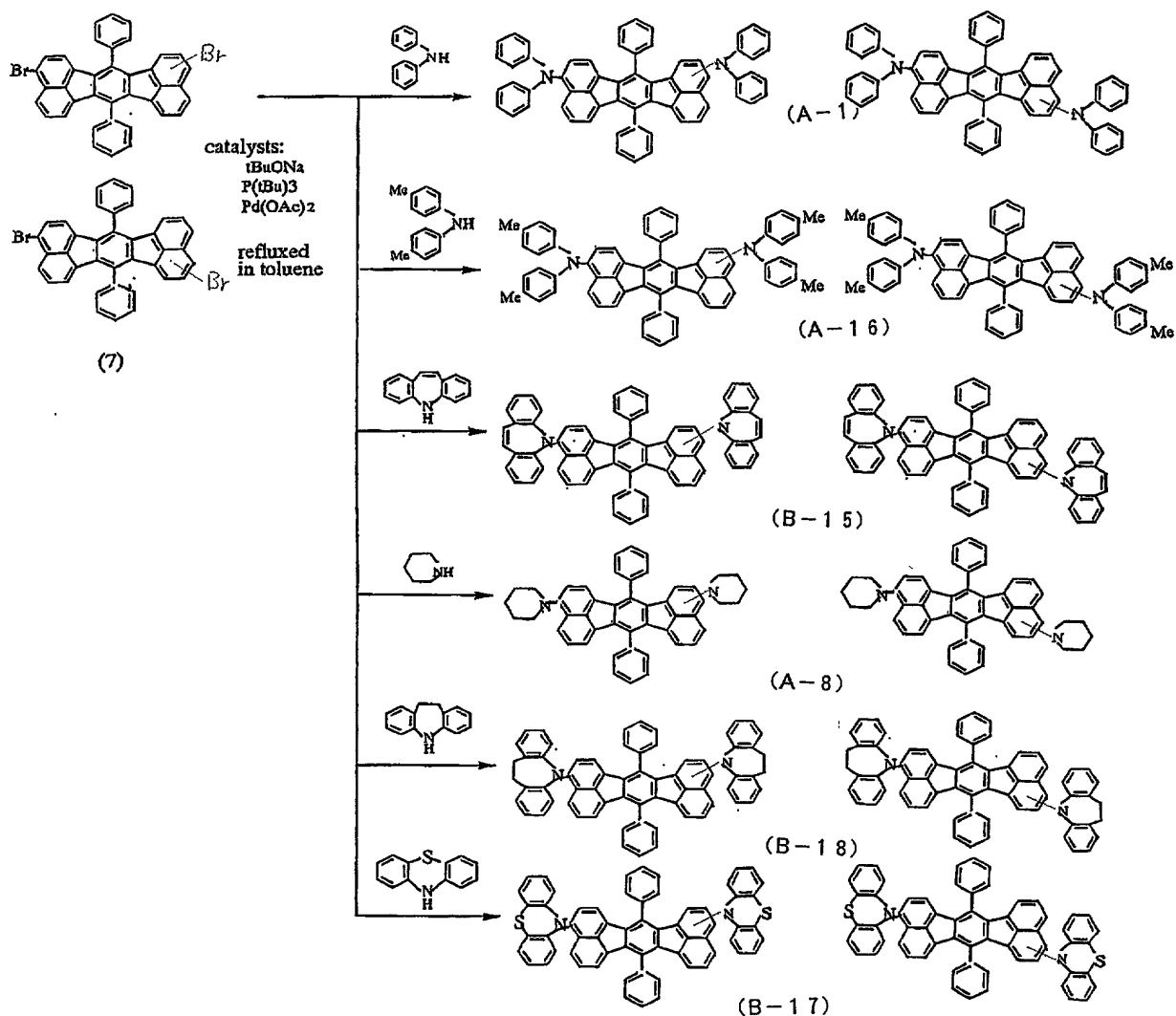
経て、3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフトー
[1, 2-k]フルオランテン(7)を合成した。3, 10-及び3, 11-ジ
ブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフトー[1, 2-k]フルオランテン(7
)の化学構造は、FD-MS(フィールドディソープションマスペクトル)及
び¹H-NMRスペクトルにより同定した。¹H-NMRスペクトルのケミカル
シフトはAllenの測定値と一致した。(J. D. Debad, A. I. Bard J. Chem. Soc. vo
l. 120 2476(1998)参照)

(B) 3, 10-及び3, 11-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセ
ナフトフルオランテン(化合物A-1)の合成

3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフトー[1
, 2-k]フルオランテン(7) 3.56グラム(5.6 mmol)、ジフェ
ニルアミン 1.89グラム(11.2 mmol)、酢酸パラジウム 0.06
グラム(0.3 mmol)、トリターシャリーブチルホスフィン 0.22グ
ラム(1.1 mmol)、ソジウムターシャリーブトキシライド 1.51グラ
ム(14.0 mmol)をトルエン 150ミリリットルに室温で溶かし、6時
間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液を濃縮して赤橙色の粉末状固
体4.8グラムを得た。トルエンに溶解した後、シリカゲルを充填したカラムク
ロマトグラムにより分別し、主成分4.1グラムを得た。FD-MS(812)
及び化合物(7)の構造より、3, 10-及び3, 11-ジフェニルアミノ-7
, 14-ジフェニルアセナフトフルオランテン(化合物A-1)であることを
確認した。また、反応液中の析出物もろ別したが、アセトン及び水で洗浄後、乾
燥し0.6グラムの粉末状固体を得た。FD-MS(812)及び¹H-NMR
スペクトルにより、ろ液からの分別物と同じ構造であると確認した。

同様に、3, 10-及び3, 11-ジアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフ
トー[1, 2-k]フルオランテン類である、化合物A-16(合成例2)、化
合物B-15(合成例3)、化合物A-8(合成例4)、化合物B-18(合成

例 5) 及び化合物 B-17 (合成例 6) の反応経路を以下に示す。



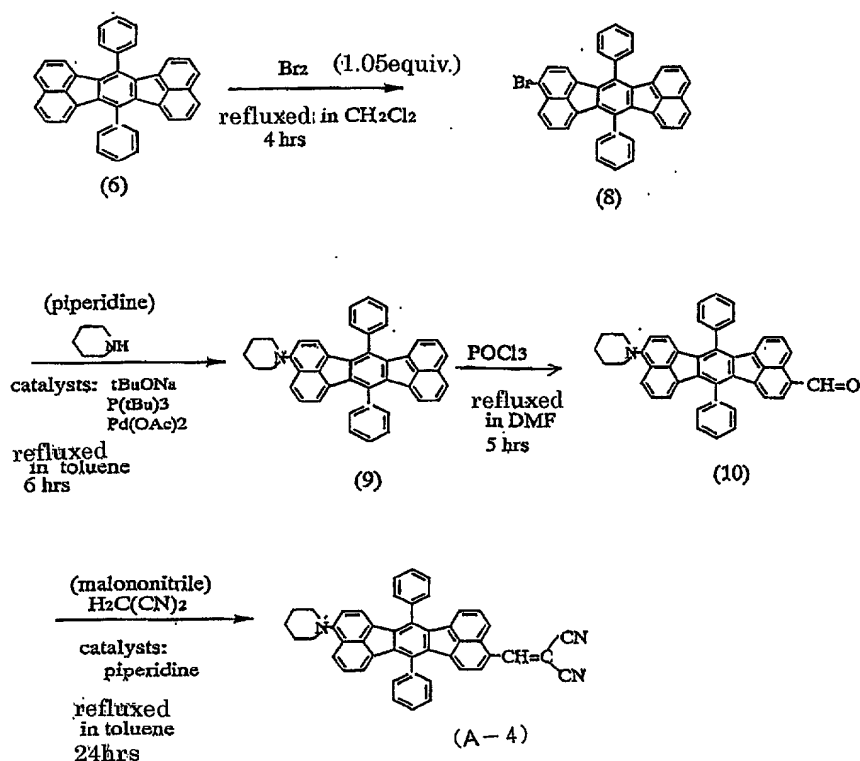
合成例 2 (化合物 A-16)

合成例 1 (B) において、ジフェニルアミンの代わりに、p, p'-ジトリルアミン 2.31 グラム (11.7 mmol) を用いた以外は同様にして反応させた。反応後、反応溶液をろ過し、ろ液を水で洗浄した後、濃縮し、赤色の粉末状固体を得た。この固体を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより分別し、高純度の主成分 2.9 グラムを得た。FD-MS (868) より、化合物 A-16 であると確認した。

液を、ろ過し、ろ液を濃縮、乾燥し、4.2グラムの橙色の粉末状固体を得た。
この固体のトルエン溶液を、シリカゲルを充填した薄層クロマトグラフィーにより分取し、高純度の主成分2.6グラムを得た。FD-MS(872)より、化合物B-17であると確認した。

合成例7(化合物A-4)

以下に示す反応経路によって、化合物A-4を合成した。



化合物(8)を合成する際の反応液の薄層クロマトグラフィーにより、化合物(6)のスポットが消失するまで反応させた。反応液を0.1N-NaOH水溶液で洗浄、濃縮後、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分取して化合物(8)を得た。

合成例1(B)において、(7)の代わりに(8)を3.12グラム(5.6 mmol)、ジフェニルアミンの代わりに、ピペリジン 0.51グラム(11.5 mmol)を用いた以外は同様にして反応させ、得られた固体のトルエン溶

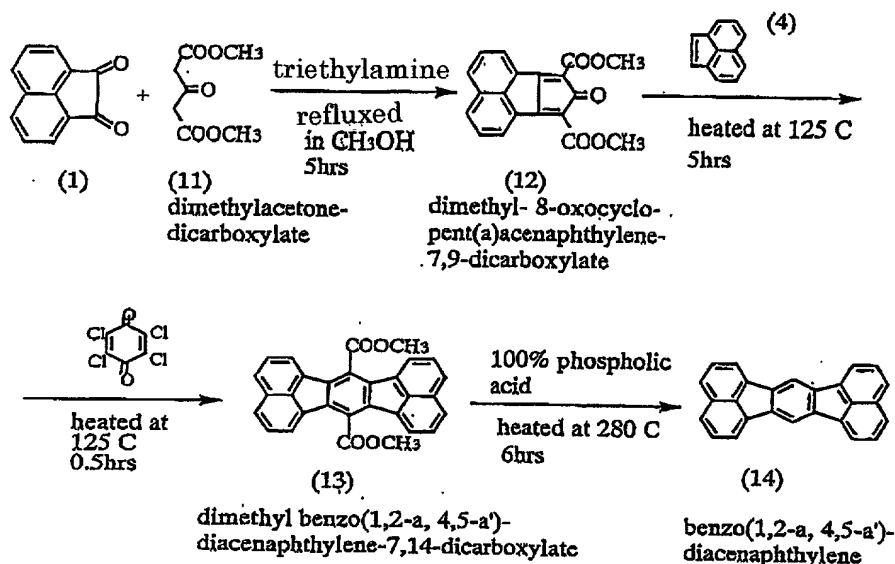
液を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分取し、高純度の化合物(9)を2.2グラム得た。

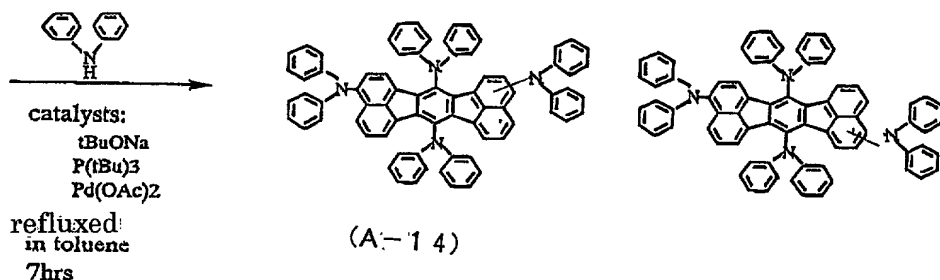
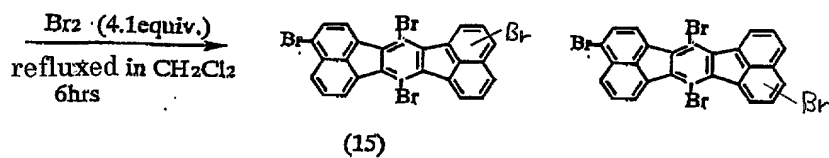
化合物(9) 5.61グラム(10.0mmol)を、ジメチルホルムアミド 30ミリリットルに溶かし、オキシ塩化リン 1.68グラム(11.0mmol)を加えて、加熱還流した。ろ液を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分別し、高純度の主成分4.0グラムを得た。FD-MS(589)より、化合物(10)であると確認した。

次に、化合物(10) 4.7グラム(8.0mmol)を、マロノニトリル 0.7グラム(10.6mmol)と反応させた。反応溶液中に析出した生成物のテトラヒドロフラン溶液を、シリカゲルを充填した薄層クロマトグラフィーにより分取して、高純度で赤橙色の結晶3.6グラムを得た。FD-MS(637)より、化合物A-4であることを確認した。

合成例8(化合物A-14)

以下に示す反応経路によって、化合物A-14を合成した。(S.H. Tucker J. C hem. Soc. 1462(1958)参照)

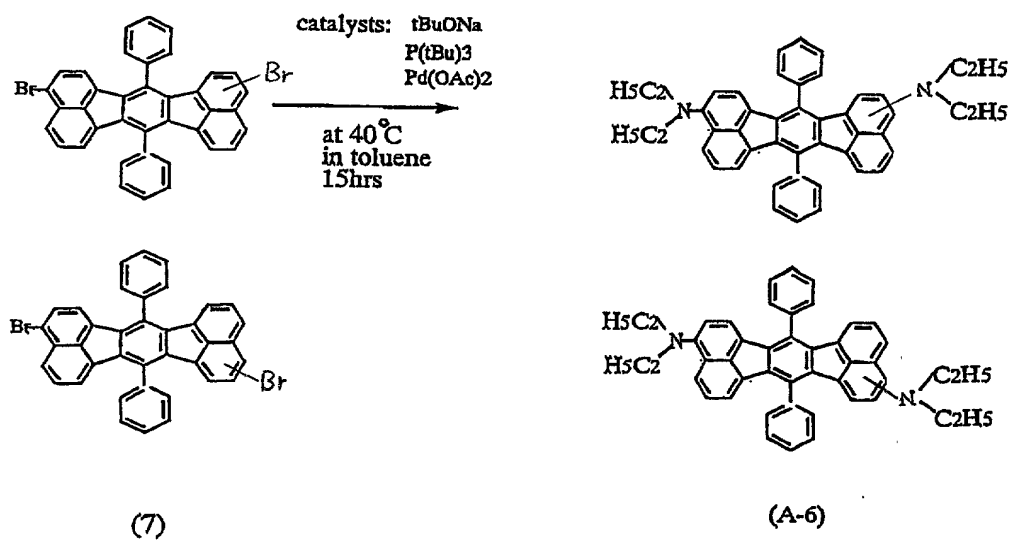




* (1) → (14) cf. S. H. Tucker J. Chem. Soc. 1462 (1958)

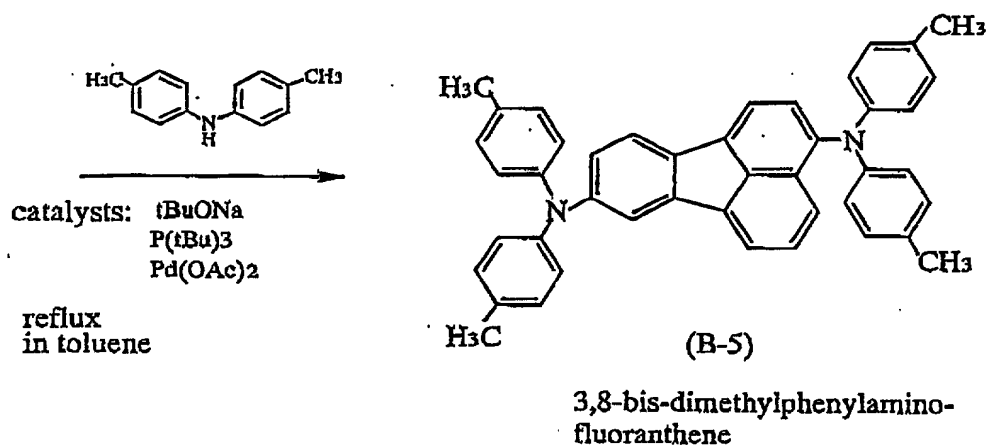
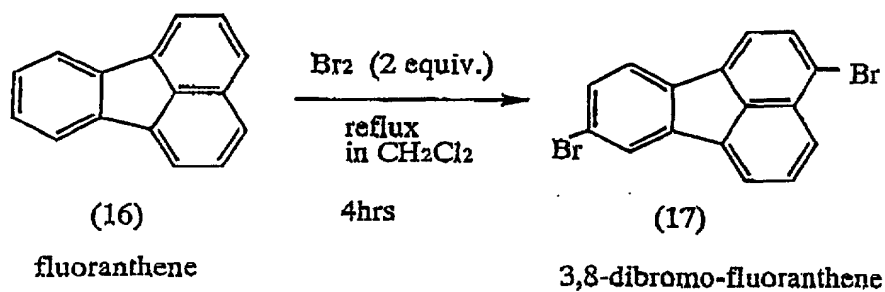
合成例 9 (化合物 A-6)

以下に示す反応経路によって、化合物 A-6 を合成した。



合成例 10 (化合物 B-5)

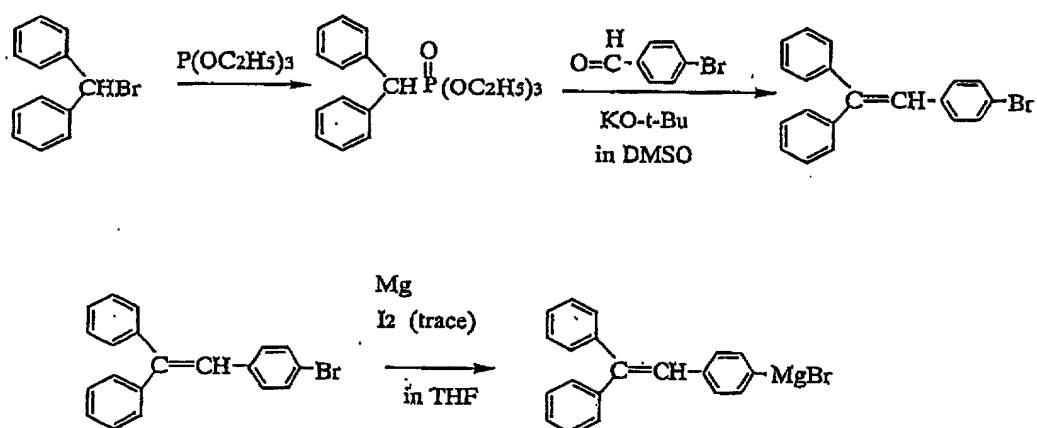
以下に示す反応経路によって、化合物 B-5 を合成した。(Beil. 5 (3) 2278 参照)

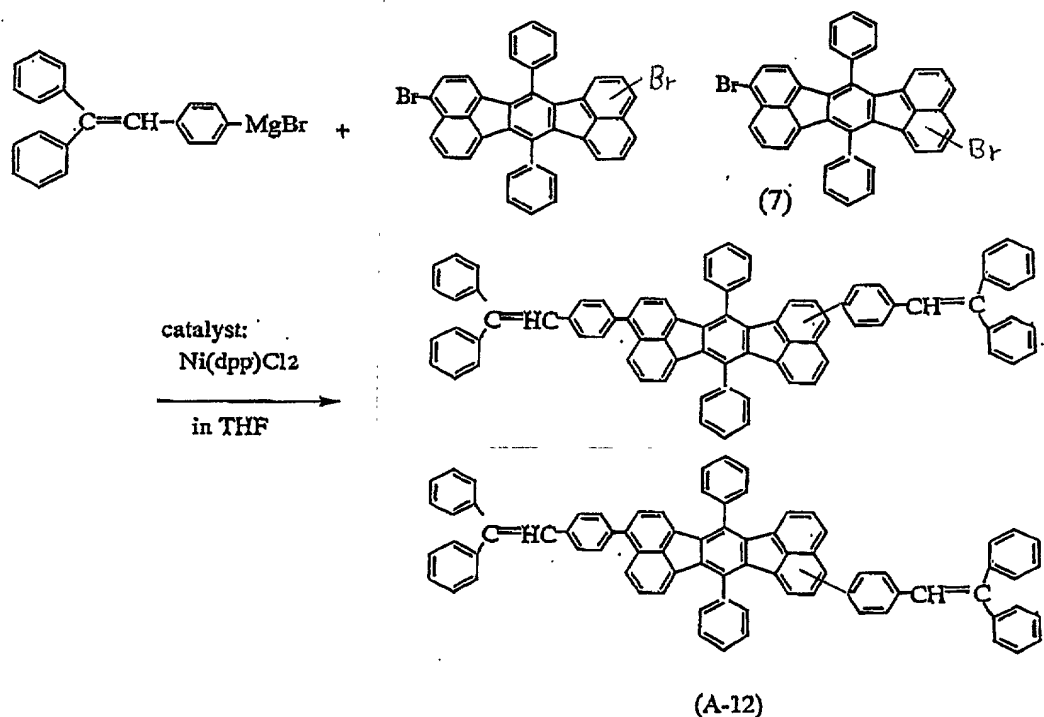


(16): cf. Beil. 5(3) 2278

合成例 11 (化合物 A-12)

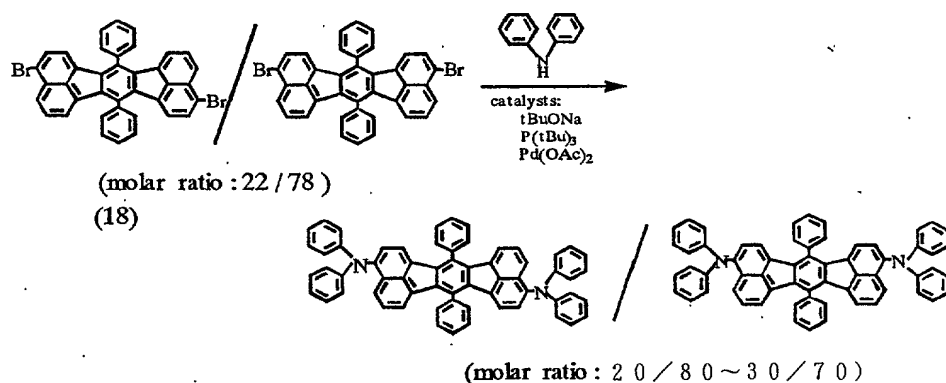
以下に示す反応経路によって、化合物 A-12 を合成した。





合成例 1 2

以下に示す反応経路によって、3, 10-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k] フルオランテン及び3, 11-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k] フルオランテンのモル比が20/80~30/70の組成物を合成した。



(A) 3, 10-及び3, 11-ジブプロモ-7, 14-ジフェニルアセナフトー

[1, 2-k] フルオランテン組成物 [組成物: 22/78] (18) の合成

合成例 1 (A) の反応液可溶部を濃縮し、テトロヒドロフランに全て溶解し再結晶した後、析出部分を除き、可溶部を濃縮してジブロモ化合物を得た。このジブロモ化合物は、3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフトー [1, 2-k] フルオランテンのモル比が22/78であることを $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより確認した。

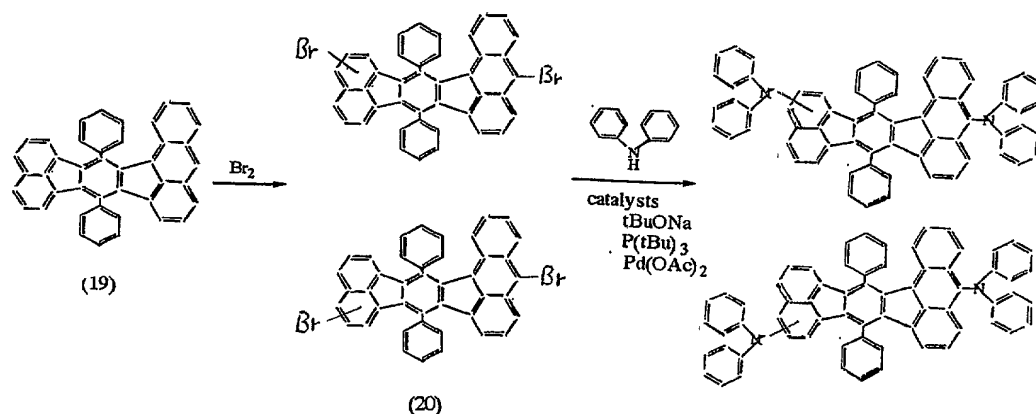
(B) 3, 10-及び3, 11-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフトー [1, 2-k] フルオランテン組成物 [モル比: 20~30/80~70] の合成

3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフトー [1, 2-k] フルオランテン組成物 [モル比: 22/78] (18) 5.00 グラム (7.9 mmol)、ジフェニルアミン 2.78 グラム (16.5 mmol)、酢酸パラジウム 0.09 グラム (0.09 mmol)、トリターシャリーブチルホスフィン 0.44 グラム (2.2 mmol)、ソジウムターシャリーブトキサイド 2.12 グラム (19.6 mmol) をトルエン 100 ミリリットルに溶かし、6時間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液の濃縮液をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより分別し、赤橙色の粉末状固体 6.20 グラムを得た。FD-MS (812) 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (H: 400 MHz、測定溶媒: DMSO (120℃)、図1参照) により、3, 10-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフトー [1, 2-k] フルオランテンと3, 11-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフトー [1, 2-k] フルオランテン (A-1) のモル比が20/80~30/70の組成物であると確認した。

合成例 13

以下に示す反応経路によって、5, 12-及び/又は5, 13-ビス-ジフェニルアミノ-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアント

リレンを合成した。



(A) 9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン (19) の合成

9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレンは、Bandyopadhyai の方法を参考にして、アセアントリレンキノンを出発原料とした 1, 3-ジフェニルシクロペンタ [a] アセアントリレン-2-オンとアセナフチレンとの反応により合成した。[Indian J. Chem. Vol. 21B, 91 (1982) 参照]

(B) 5, 12-及び/又は 5, 13-ジブromo-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン (20) の合成

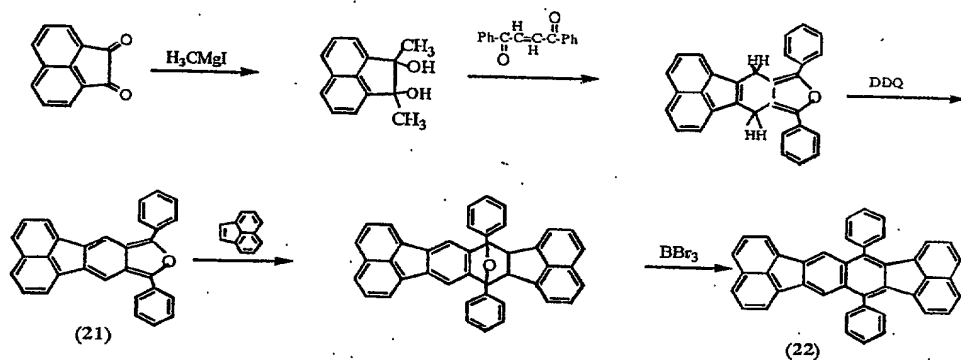
9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン (19) 4.00 グラム (7.6 mmol) を塩化メチレン 240 ミリリットルに溶かし、還流加熱しながら臭素の 1 M 塩化メチレン溶液 18.0 ミリリットルを滴下し、2 時間反応させた。反応液は酸性ソーダ水溶液と純水で洗浄し、濃縮して 5.06 グラムの黄褐色粉末状固体を得た。この化合物は、FD-MS (686) 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより、5, 12-ジブromo-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン及び/又は 5, 13-ジブromo-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレントと確認した。

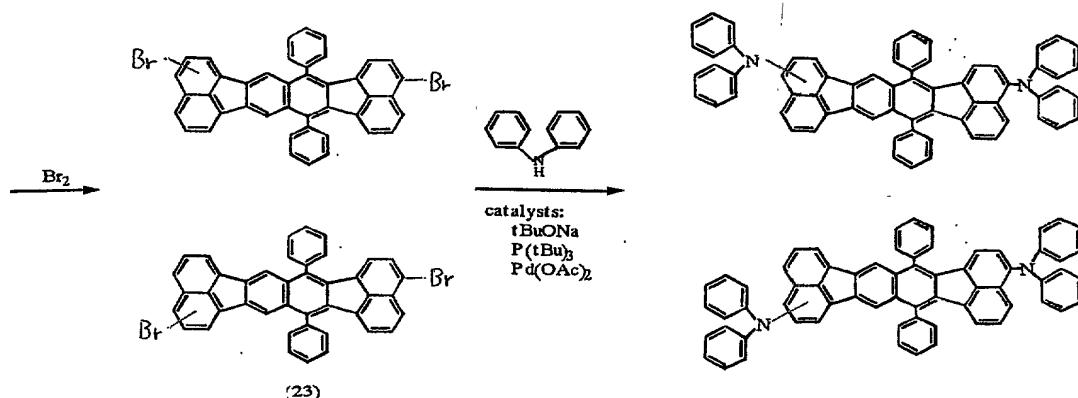
(C) 5, 12-及び/又は5, 13-ビス-ジフェニルアミノ-9, 16-ジフェニルフルオランテノ[8, 9-a]アセアントリレンの合成

5, 12-及び/又は5, 13-ジブromo-9, 16-ジフェニルフルオランテノ[8, 9-a]アセアントリレン (20) 5.00グラム (7.4 mmol)、ジフェニルアミン 2.75グラム (16.2 mmol)、酢酸パラジウム 0.09グラム (0.4 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.43グラム (2.2 mmol)、ソジウム-tert-ブトキシド 2.05グラム (20.6 mmol) をトルエン 200ミリリットルに溶かし、5時間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液の濃縮液をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより精製し、黒紫色の粉末状の主成分 4.27グラムを得た。この化合物は、FD-MS (862) 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (^1H : 400 MHz、測定溶媒: DMSO (120°C)、図2参照) により、5, 12-及び/又は5, 13-ビス-ジフェニルアミノ-9, 16-ジフェニルフルオランテノ[8, 9-a]アセアントリレンであると確認した。

合成例 14

以下に示す反応経路によって、3, 11-及び/又は3, 12-ビス-ジフェニルアミノ-7, 16-ジフェニルフルオランテノ[8, 9-k]フルオランテンを合成した。





(A) 2, 5-ジフェニルフルオランテノ [1 1', 1 2' - 3, 4] フラン (2 1) の合成

S. H. T u c k e r の方法 [J. Chem. Soc.. 1462 (1958)] を参考にして合成した 7, 8-ジメチルアセナフテン-7, 8-ジオールとトランス-1, 2-ジベンゾイル-エチレンを N. C a m p b e l l の方法 [J. Chem. Soc.. 1555 (1949)] で反応させて 2, 5-ジフェニルフルオランテノ [1 1', 1 2' - 3, 4] フラン (2 1) を合成した。

(B) 7, 1 6-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (2 2) の合成

2, 5-ジフェニルフルオランテノ [1 1', 1 2' - 3, 4] フラン (2 1) 5. 0 0 グラム (1 2. 7 m m o l) とアセナフチレン 3. 8 6 グラム (1 9. 0 m m o l) をキシレン 5 0 0 ミリリットルと塩化メチレン 6 6 0 ミリリットルの混合溶媒に加え 3 時間、還流加熱した。この溶液を冷却して B B r₃ の 1 M 塩化メチレン溶液 1 6. 0 ミリリットルを滴下し、さらに 4 時間 6 0 °C で加熱した。反応液は炭酸水素ナトリウム水溶液および純水で洗浄し、濃縮液をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより精製し、3. 2 0 グラムの黄色結晶を得た。この化合物は、F D-M S (5 2 8) 及び ¹H-NMR スペクトルにより、7, 1 6-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-k] フルオラ

ンテン (22) であると確認した。

(C) 3, 11-及び/又は 3, 12-ジブロモ-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (23) の合成

7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (22) 2.30 グラム (4.3 mmol) を塩化メチレン 230 ミリリットルに溶かし、還流加熱しながら臭素の 1 M 塩化メチレン溶液 9.0 ミリリットルを滴下し、さらに 2 時間反応させた。反応液はカ性ソーダ水溶液および純水で洗浄、濃縮して 3.06 グラムの淡黄褐色結晶を得た。この化合物は、FD-MS (686) 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより、3, 11-及び/又は 3, 12-ジブロモ-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (23) であると確認した。

(D) 3, 11-及び/又は 3, 12-ビス-ジフェニルアミノ-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテンの合成

3, 11-及び/又は 3, 12-ジブロモ-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (23) 3.92 グラム (5.7 mmol)、ジフェニルアミン 2.03 グラム (12.0 mmol)、酢酸パラジウム 0.07 グラム (0.07 mmol)、トリ-ターシャリーブチルホスフィン 0.33 グラム (1.7 mmol)、ソジウム-ターシャリーブトキサイド 1.56 グラム (14.4 mmol) をトルエン 120 ミリリットルに溶かし、6 時間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより精製し、橙色粉末状結晶 4.27 グラムを得た。この化合物は、FD-MS (862) 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトル ($\text{H}: 400 \text{ MHz}$ 、測定溶媒: DMSO (120°C)、図 3 参照) により、3, 11-及び/又は 3, 12-ビス-ジフェニルアミノ-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテンであると確認した。

合成例 15

3, 10-ビス-ジトリルアミノ-7, 14-ジフェニルアミノアセナフトー
[1, 2-k]フルオランテン及び3, 11-ビス-ジトリルアミノ-7, 14-
ジフェニルアミノアセナフトー[1, 2-k]フルオランテンのモル比が80
/20~90/10の組成物を合成した。

(A) 3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフトー
[1, 2-k]フルオランテン組成物(18)の合成

合成例1(A)の反応液可溶部を濃縮し、テトロヒドロフランに全て溶解し再
結晶した後、析出部分を除き、可溶部を濃縮してジブロモ化合物を得た。このジ
ブロモ化合物は、3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルア
セナフトー[1, 2-k]フルオランテンのモル比が80:20~90:10で
あることを¹H-NMRスペクトルにより確認した。

(B) 3, 10-及び3, 11-ビス-ジトリルアミノ-7, 14-ジフェニル
アセナフトー[1, 2-k]フルオランテンのモル比が80/20~90/10
の組成物の合成

合成例12(B)において、ジフェニルアミンの代わりにジ-p, p-ジトリ
ルアミンを用いたことを除き同様にして、異性体のモル比80/20~90/1
0の3, 10-及び3, 11-ビス-ジトリルアミノ-7, 14-ジフェニルア
セナフトー[1, 2-k]フルオランテン(A-16)を合成した。

合成例16

3, 10-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアミノアセナフト
ー[1, 2-k]フルオランテン及び3, 11-ビス-ジフェニルアミノ-7,
14-ジフェニルアミノアセナフトー[1, 2-k]フルオランテンのモル比が
80/20~90/10の組成物を合成した。

(A) 3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフトー
[1, 2-k]フルオランテン組成物(18)の合成

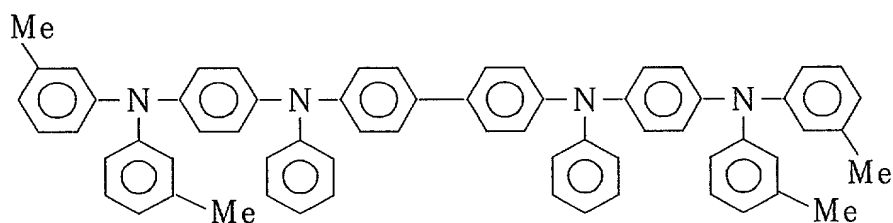
合成例15(A)と同様にしてジブロモ化合物を得た。

(B) 3, 10-及び3, 11-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k] フルオランテン (A-1) のモル比が80/20~90/10の組成物の合成

(A) で得られたジブロモ化合物を用い、合成例12 (B) と同様にして、3, 10-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k] フルオランテンと3, 11-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k] フルオランテンのモル比が80/20~90/10の組成物を合成した。

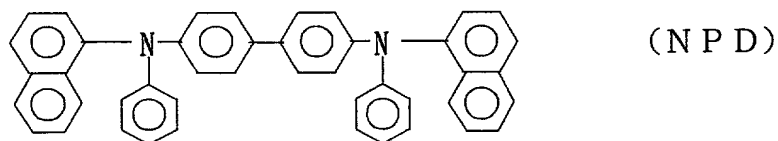
実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として下記化合物 (H232) を膜厚60nmで蒸着した。



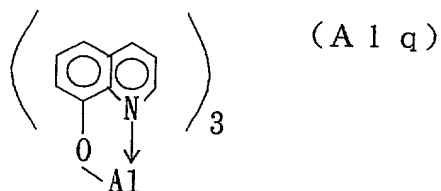
(H232)

次に、正孔輸送材として下記化合物 (NPD) を膜厚20nmで蒸着した。



(NPD)

次に、発光層として8-ヒドロキシキノリンのAl錯体 (Alq)



(Alq)

と 3, 10-及び 3, 11-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフトフルオランテン（化合物 A-1）を、化合物 A-1 の濃度が 2.1 mol % となるように膜厚 50 nm で蒸着した。さらに電子注入層として Alq のみを膜厚 10 nm で蒸着し、その上に無機化合物層として LiF を膜厚 0.2 nm で蒸着後、アルミニウムを膜厚 170 nm 蒸着し電極を形成して有機 EL 素子を得た。各層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。

この素子の発光特性は、直流電圧 5.5 V の印加電圧で発光輝度 103 (cd/m²)、発光効率は 6.2 (cd/A) と高効率であった。色度座標が (0.56, 0.44) と橙色発光であった。また、初期発光輝度 500 (cd/m²) で、定電流駆動したところ半減寿命は 2600 時間と長寿命であった。

本実施例は、化合物 A-1 をドーピング材料として用いると、高性能の有機 EL 素子を実現できることを示している。発光スペクトルを測定したところドーピング材料の蛍光スペクトルと一致し、ドーピング材料が発光中心として働いていたことが判明した。

比較例 1

実施例 1 において、化合物 A-1 の代わりにルブレンを濃度が 4.0 mol % となるように蒸着した以外は同様にして、有機 EL 素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧 5.5 V の印加電圧で発光輝度 105 (cd/m²)、発光効率は 7.6 (cd/A) であったが、色度座標 (0.50, 0.50) の黄色発光であった。初期発光輝度 500 (cd/m²) で、定電流駆動したところ半減寿命は 1000 時間と実施例 1 よりも短かった。

比較例 2

実施例 1 において、化合物 A-1 の代わりに、特開平 11-40360 号公報記載のフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテンを濃度が 2 mol % となるように蒸着した以外は同様にして、有機 EL 素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧 5.5 V の印加電圧で発光輝度 35 (cd/

m²)、発光効率は3.0 (cd/A)であり、黄緑色発光であった。初期発光輝度500 (cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は300時間と短かった。

比較例 3

実施例1において、化合物A-1の代わりに、特開平11-168445号公報記載の7,14-ジフェニルアセナフト[1,2-k]フルオランテンを濃度が2mol%となるように蒸着した以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度69 (cd/m²)、発光効率は1.3 (cd/A)であり、黄緑色発光であったが、Alq単独を発光させるより効率が減少した。初期発光輝度500 (cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は400時間と短かった。また、素子の発光スペクトルを計測したところ、素子の発光スペクトルはドーピング材料の蛍光スペクトルと一致しておらず、上記化合物は発光しておらず黄緑色発光もAlqからのものであることが判明し、ドーピング材料は発光材料として機能していなかった。

実施例 2～11

実施例1において、化合物A-1の代わりに、表1に示す化合物を蒸着した以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性を実施例1と同様にして測定し、測定時の印加電圧、発光輝度、発光効率、発光色及び初期発光輝度500 (cd/m²)で、定電流駆動した半減寿命を表1に示す。

実施例 12

実施例1において、発光層に合成例12で得られた異性体比が一定の化合物(A-1)の濃度を100%とし、Alqを含有させなかったこと以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧4.5Vの印加電圧で発光輝度80 (cd/m²)、発光効率は3.5 (cd/A)であった。初期発光輝度500 (cd/m

2)で、定電流駆動したところ半減寿命は2100時間と長かった。このように、実施例1と比較しても長寿命であり、主たる発光材料としても使用できる。

実施例13

実施例1において、化合物(A-1)の代わりに、合成例15で得られた異性体比が一定の化合物(A-16)を用いたこと以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧5.5Vの印加電圧で発光輝度94(c d/m²)、発光効率5.94(c d/A)、色度座標(0.60, 0.39)の赤橙色発光であった。初期発光輝度500(c d/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は3200時間と長かった。

実施例14

実施例1において、化合物(A-1)の代わりに、合成例16で得られた異性体比が一定の化合物(A-1)を用いたこと以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度100(c d/m²)、発光効率4.75(c d/A)、色度座標(0.58, 0.42)であった。初期発光輝度500(c d/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は1800時間と長かった。この化合物を用いることにより、実施例1に比較して赤味を増すことができた。これは、異性体のうち長波長発光が可能となる3,11-ビス-ジフェニルアミノ-7,14-ジフェニルアセナフト-〔1,2-k〕フルオランテンが多く含まれているためである。

表 1

		化合物	電 圧 (V)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (cd/A)	発光色	半減寿命 (時間)
実 施 例	2	A-2	5.5	140	5.7	赤橙色	2800
	3	A-8	5.8	120	3.6	橙色	2100
	4	A-14	5.2	120	6.1	赤色	2700
	5	A-16	6.0	170	4.7	赤橙色	3100
	6	B-3	6.0	160	3.2	赤橙色	1900
	7	B-15	5.5	130	2.8	橙色	1800
	8	B-17	5.8	110	2.0	赤橙色	1700
	9	B-18	6.1	120	2.8	赤橙色	2000
	10	A-4	7.2	110	3.7	赤色	1000
	11	B-5	6.0	120	6.7	黄緑色	1800

産業上の利用可能性

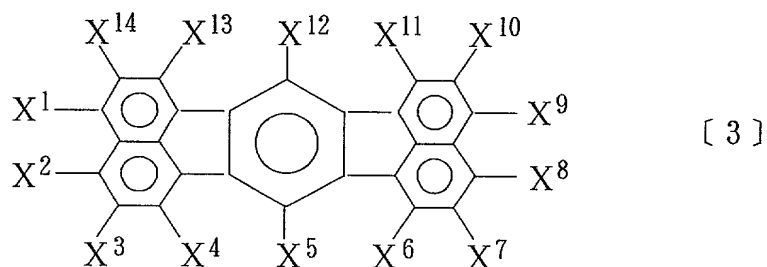
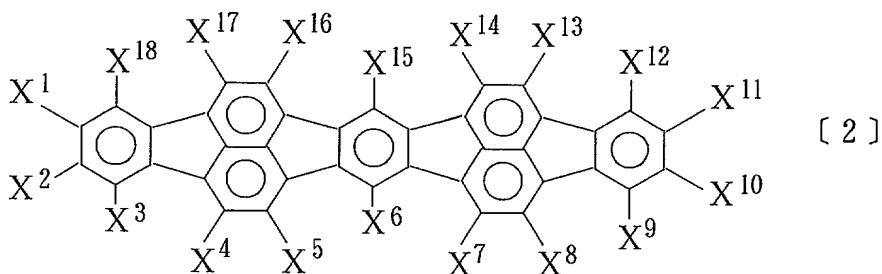
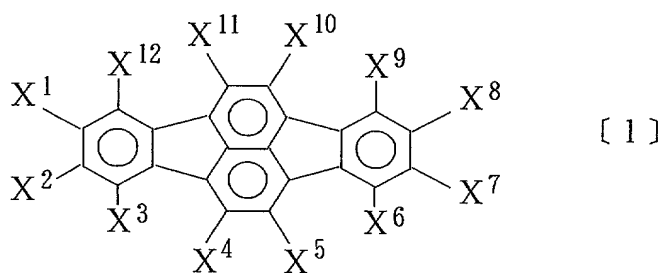
以上、詳細に説明したように、上記〔1〕～〔18〕で示される化合物を利用した本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、黄色～赤色系に発光し、色純度及び発光効率が高く、寿命も長い。

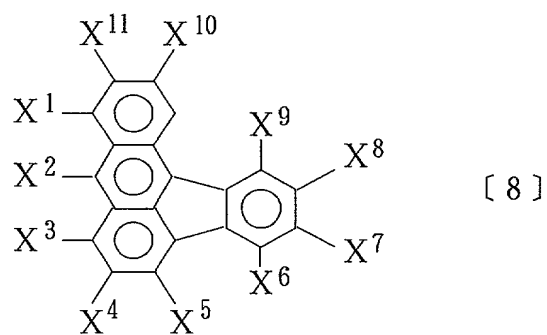
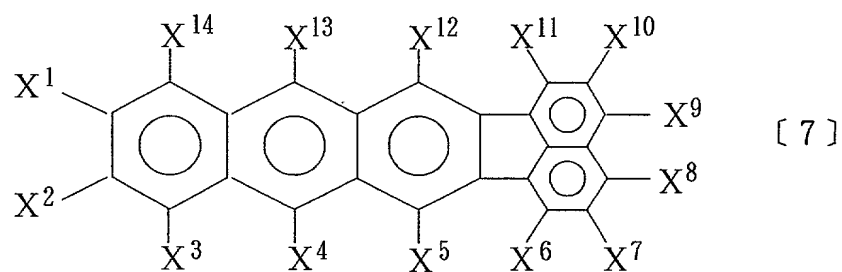
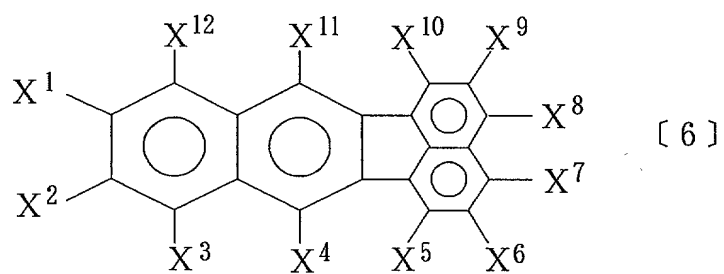
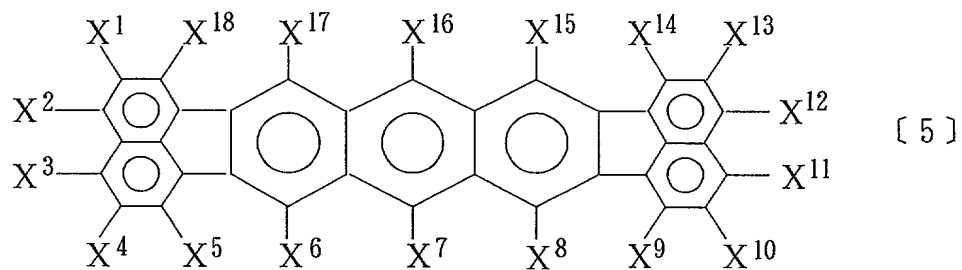
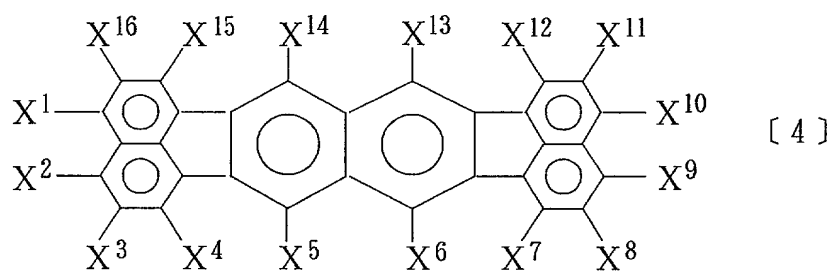
このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

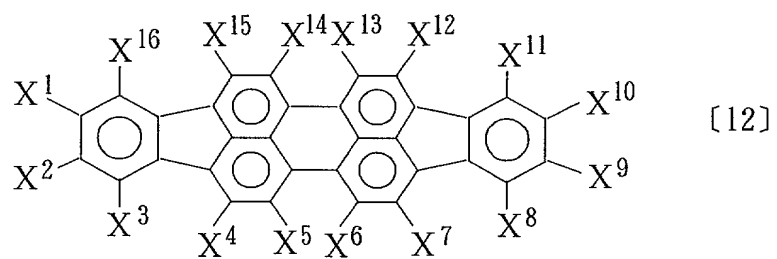
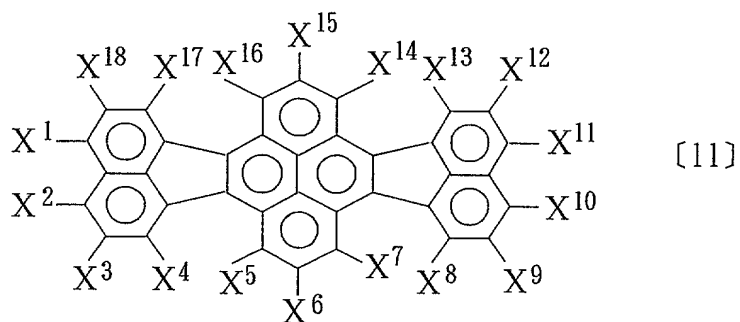
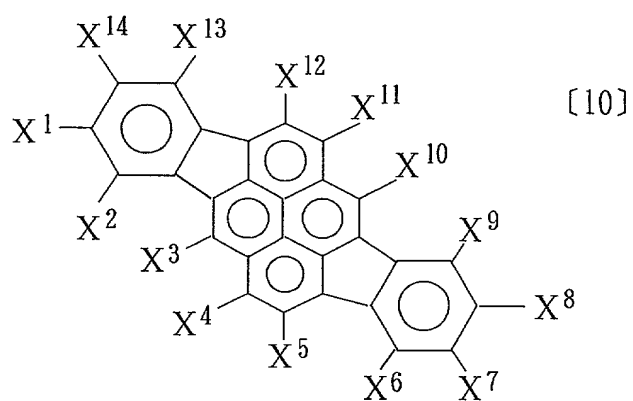
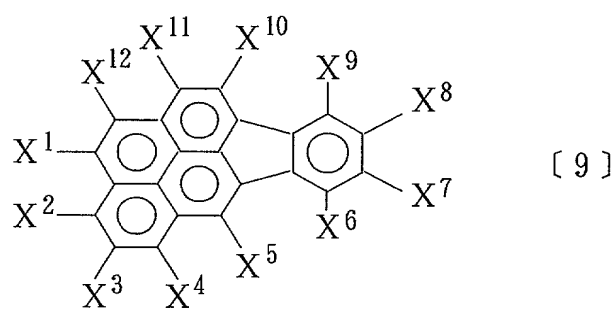
請求の範囲

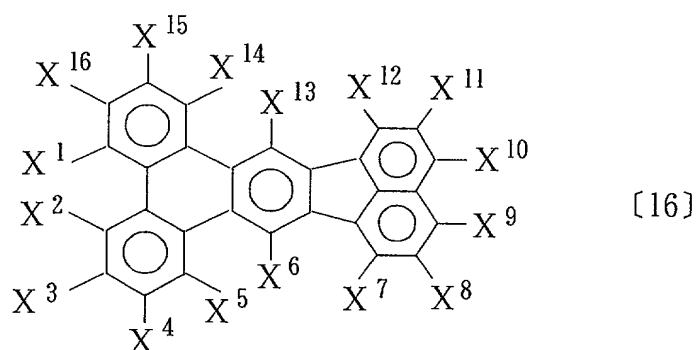
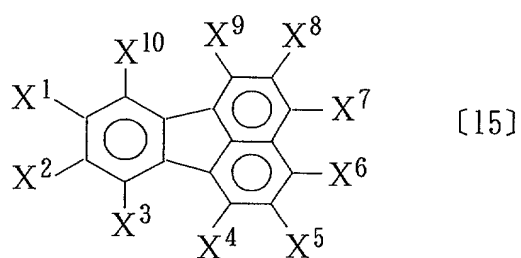
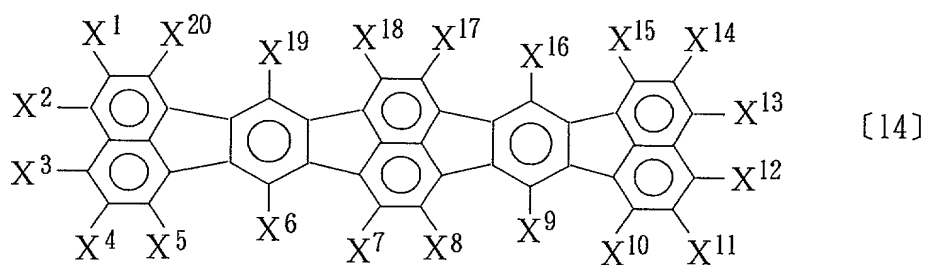
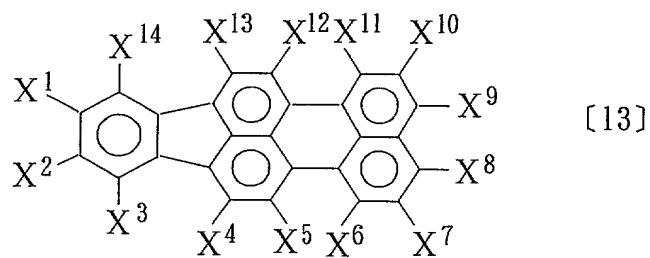
1. 少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

2. 前記化合物が、下記一般式〔1〕～〔18〕のいずれかで示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



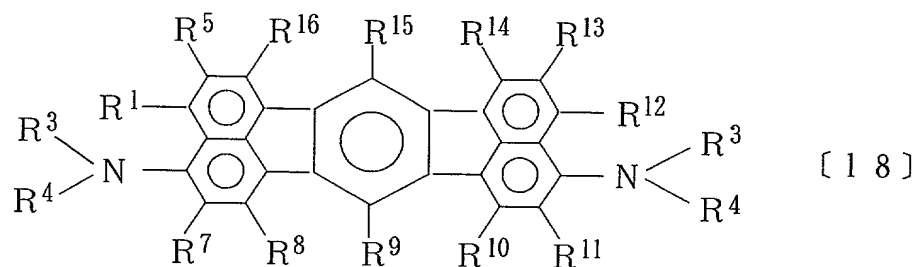






〔一般式〔１〕～〔１６〕式中、 $X^1 \sim X^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数１～２０のアルキル基、直鎖、分岐もしくは

1. Age		2. Sex		3. Education		4. Employment		5. Income		6. Health		7. Family		8. Social		9. Cultural		10. Political		11. Religious		12. Ethnic		13. Regional		14. National		15. Global	
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4.0
1.1.1	1.1.2	1.3.1	1.3.2	1.5.1	1.5.2	1.7.1	1.7.2	1.9.1	1.9.2	2.1.1	2.1.2	2.3.1	2.3.2	2.5.1	2.5.2	2.7.1	2.7.2	2.9.1	2.9.2	3.1.1	3.1.2	3.3.1	3.3.2	3.5.1	3.5.2	3.7.1	3.7.2	3.9.1	3.9.2
1.1.1.1	1.1.1.2	1.3.1.1	1.3.1.2	1.5.1.1	1.5.1.2	1.7.1.1	1.7.1.2	1.9.1.1	1.9.1.2	2.1.1.1	2.1.1.2	2.3.1.1	2.3.1.2	2.5.1.1	2.5.1.2	2.7.1.1	2.7.1.2	2.9.1.1	2.9.1.2	3.1.1.1	3.1.1.2	3.3.1.1	3.3.1.2	3.5.1.1	3.5.1.2	3.7.1.1	3.7.1.2	3.9.1.1	3.9.1.2
1.1.1.1.1	1.1.1.1.2	1.3.1.1.1	1.3.1.1.2	1.5.1.1.1	1.5.1.1.2	1.7.1.1.1	1.7.1.1.2	1.9.1.1.1	1.9.1.1.2	2.1.1.1.1	2.1.1.1.2	2.3.1.1.1	2.3.1.1.2	2.5.1.1.1	2.5.1.1.2	2.7.1.1.1	2.7.1.1.2	2.9.1.1.1	2.9.1.1.2	3.1.1.1.1	3.1.1.1.2	3.3.1.1.1	3.3.1.1.2	3.5.1.1.1	3.5.1.1.2	3.7.1.1.1	3.7.1.1.2	3.9.1.1.1	3.9.1.1.2



6 2

3. 前記有機層が、正孔輸送層及び／又は発光層であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

4. 前記有機層に、一般式〔1〕～〔18〕で示される化合物が、濃度1～70重量％で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. 前記有機層と電極との間に無機化合物層を設けたことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

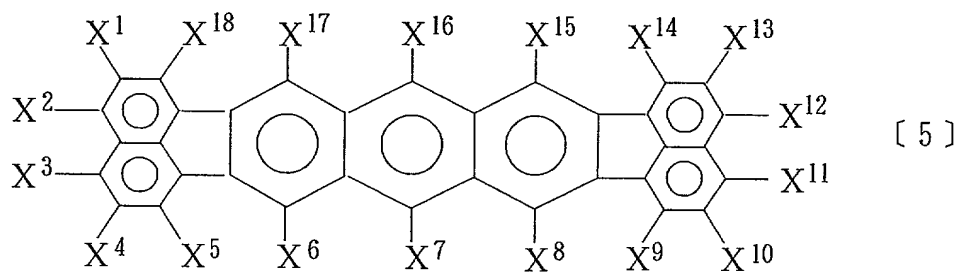
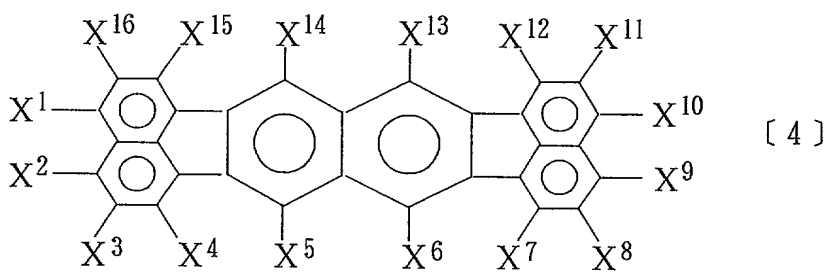
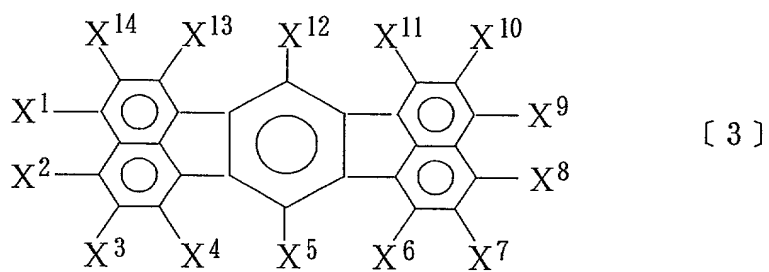
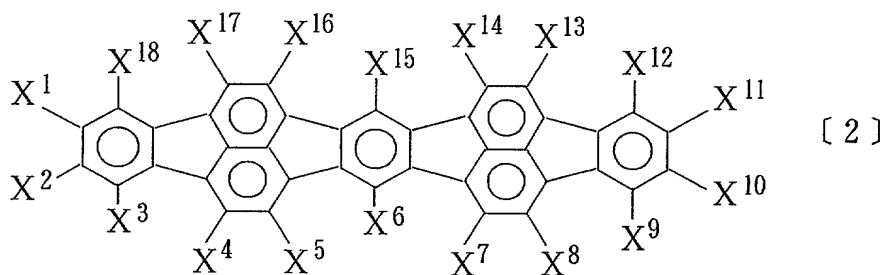
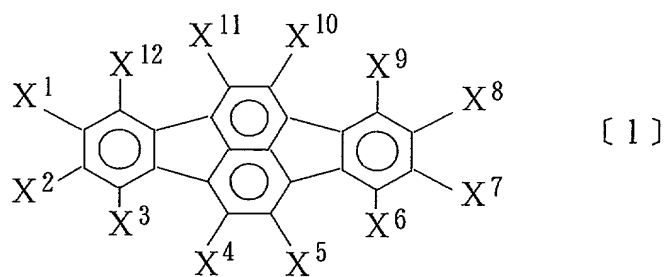
6. 赤色系の発光をすることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

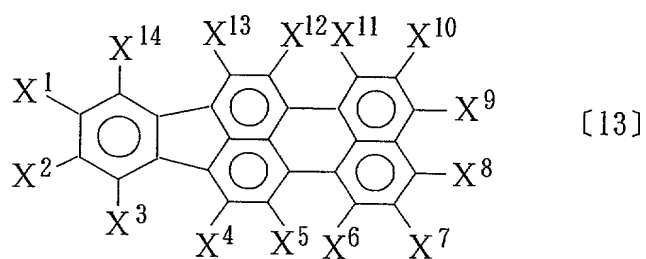
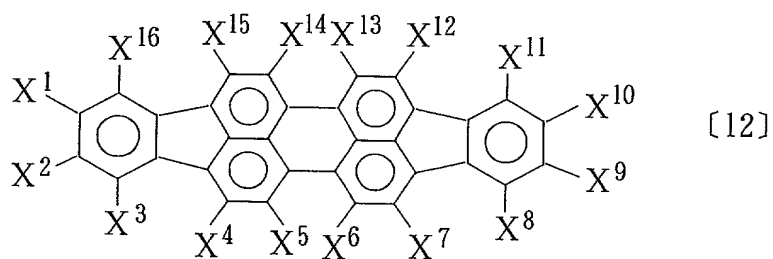
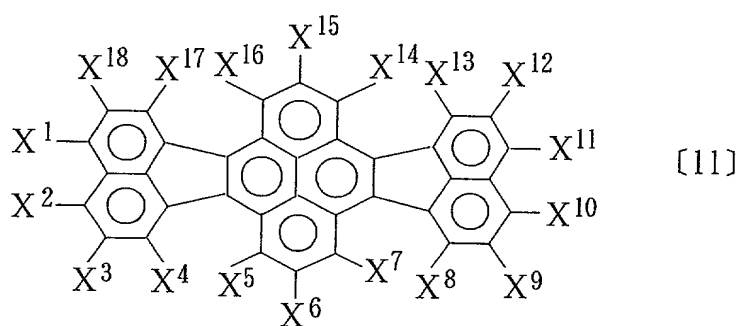
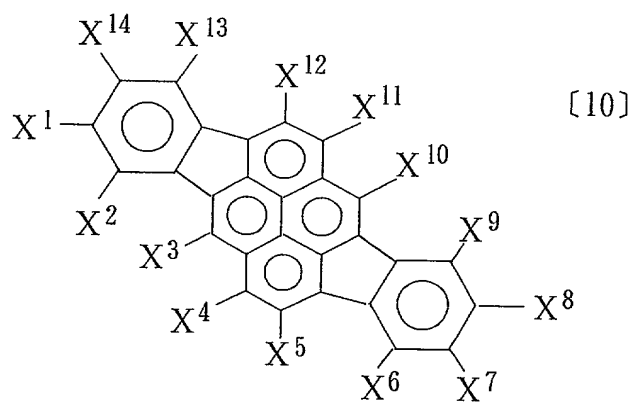
7. 前記有機層に、前記化合物と前記化合物の異性体とを含有することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 前記化合物と前記化合物の異性体において、長波長を発光しうる異性体と該異性体より短波長を発光しうる異性体とのモル比が、90 : 10 ~ 60 : 40であることを特徴とする請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

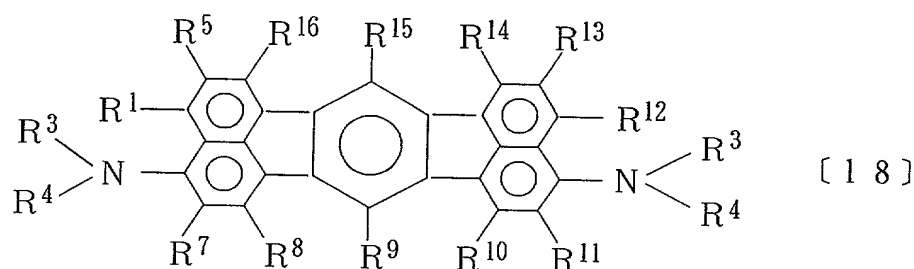
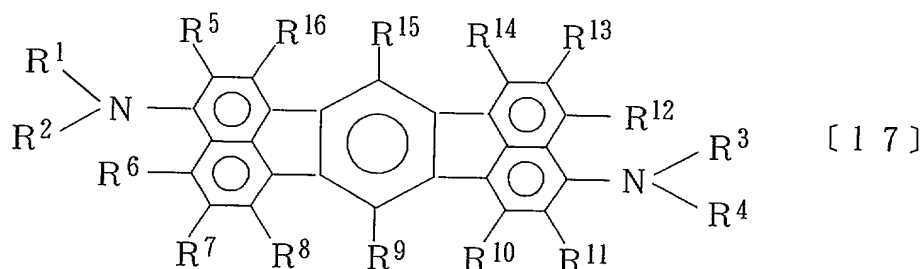
9. 一般式〔17〕示される化合物と一般式〔18〕で示される化合物の異性体のモル比が、90：10～60：40であることを特徴とする請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 下記一般式〔1〕～〔18〕のいずれかで表される新規化合物。





状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。ただし、各式中の置換基 $X^1 \sim X^{10}$ ($i = 1, 2 \sim 10$) の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。]



〔一般式〔17〕～〔18〕式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基であり、 R^1 と R^2 及び／又は R^3 と R^4 は、炭素－炭素結合又は $-O-$ 、 $-S-$ を介して結合していてもよい。 $R^5 \sim R^{16}$ は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $R^5 \sim R^{16}$ は結合して環状構造を形成して

いてもよい。ただし、各式中の置換基 $R^5 \sim R^{16}$ の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。]

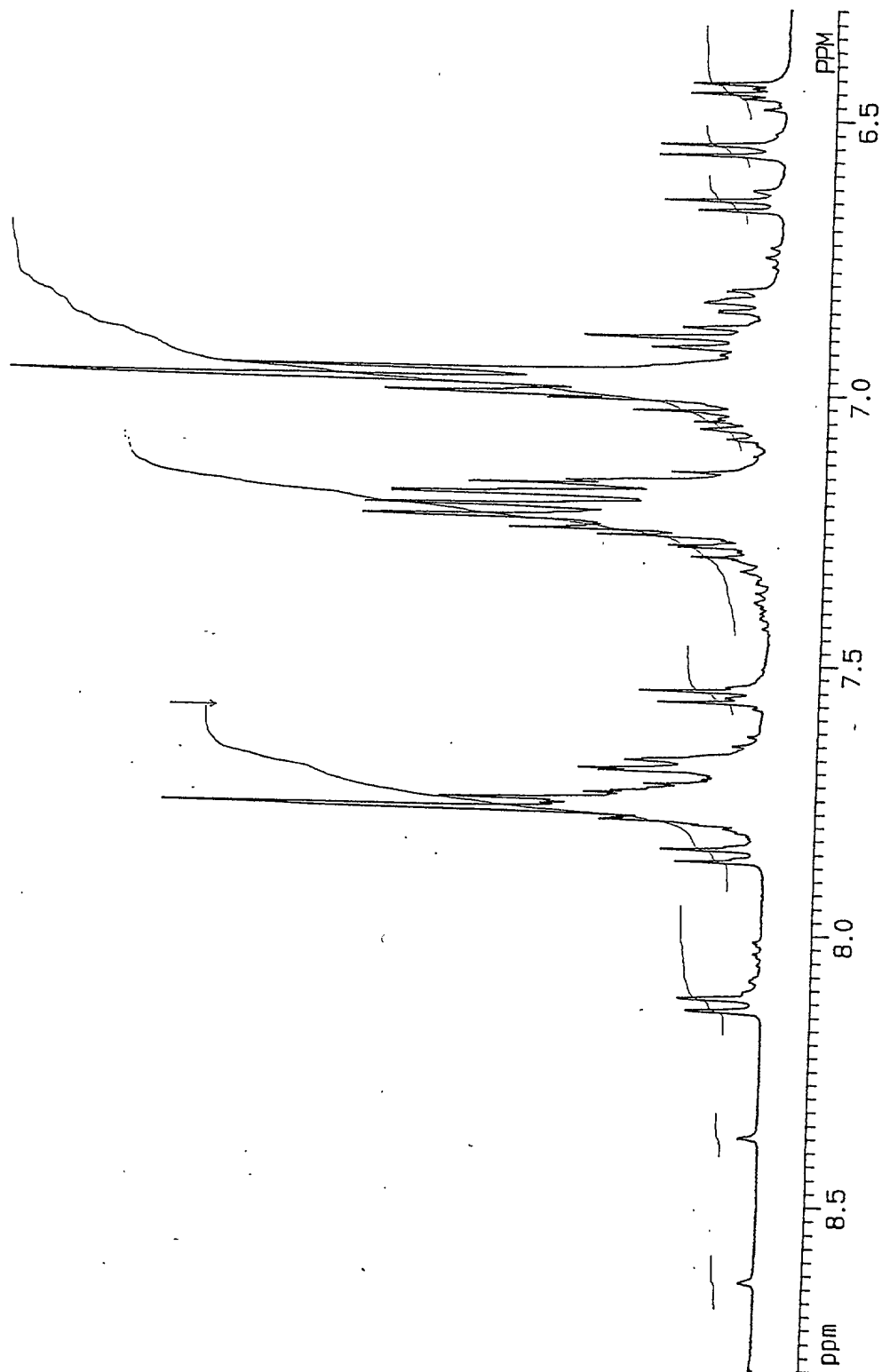
要約書

色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び新規化合物を提供する。

少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

006260" T06262950

2



Declaration and Power of Attorney For Patent Application

特許出願宣言書及び委任状

Japanese Language Declaration

日本語宣言書

下記の氏名の発明者として、私は以下の通り宣言します。

私の住所、私書箱、国籍は下記の私の氏名の後に記載された通りです。

下記の名称の発明に関して請求範囲に記載され、特許出願している発明内容について、私が最初かつ唯一の発明者（下記の氏名が一つの場合）もしくは最初かつ共同発明者（下記の名称が複数の場合）であると信じています。

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, post office address and citizenship are as stated next to my name.

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled.

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

上記発明の明細書は、

- ☐ 本書に添付されています。
- ☐ ____月____日に提出され、米国出願番号または特許協定条約国際出願番号を____とし、
(該当する場合) ____に訂正されました。

the specification of which

☒ is attached hereto.

☐ was filed on _____
as United States Application Number or
PCT International Application Number
_____ and was amended on
_____ (if applicable).

私は、特許請求範囲を含む上記訂正後の明細書を検討し、内容を理解していることをここに表明します。

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

私は、連邦規則法典第37編第1条56項に定義されるとおり、特許資格の有無について重要な情報を開示する義務があることを認めます。

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, Section 1.56.

Japanese Language Declaration

(日本語宣言書)

私は、米国法典第35編119条 (a) - (d) 項又は365条 (b) 項に基づき下記の、米国以外の国の少なくとも一カ国を指定している特許協力条約365 (a) 項に基づく国際出願、又は外国での特許出願もしくは発明者証の出願についての外国優先権をここに主張するとともに、優先権を主張している、本出願の前に出願された特許または発明者証の外国出願を以下に、枠内をマークすることで、示しています。

Prior Foreign Application(s)

外国での先行出願

279462/1999

(Number)
(番号)

Japan

(Country)
(国名)

(Number)
(番号)

(Country)
(国名)

私は、第35編米国法典119条 (e) 項に基づいて下記の米国特許出願規定に記載された権利をここに主張いたします。

(Application No.)
(出願番号)

(Filing Date)
(出願日)

私は、下記の米国法典第35編120条に基づいて下記の米国特許出願に記載された権利、又は米国を指定している特許協力条約365条 (c) に基づく権利をここに主張します。また、本出願の各請求範囲の内容が米国法典第35編112条第1項又は特許協力条約で規定された方法で先行する米国特許出願に開示されていない限り、その先行米国出願書提出日以降で本出願書の日本国内または特許協力条約国際提出日までの期間中に入手された、連邦規則法典第37編1条56項で定義された特許資格の有無に関する重要な情報について開示義務があることを認識しています。

(Application No.)
(出願番号)

(Filing Date)
(出願日)

(Application No.)
(出願番号)

(Filing Date)
(出願日)

私は、私自信の知識に基づいて本宣言書中で私が行なう表明が真実であり、かつ私の入手した情報と私の信じているところに基づく表明が全て真実であると信じていること、さらに故意になされた虚偽の表明及びそれと同等の行為は米国法典第18編第1001条に基づき、罰金または拘禁、もしくはその両方により処罰されること、そしてそのような故意による虚偽の声明を行なえば、出願した、又は既に許可された特許の有効性が失われることを認識し、よってここに上記のごとく宣誓を致します。

I hereby claim foreign priority under Title 35, United States Code, Section 119 (a)-(d) or 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or Section 365(a) of any PCT International application which designated at least one country other than the United States, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or PCT International application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

Priority Claimed

優先権主張

30/09/1999

(Day/Month/Year Filed)
(出願年月日)

☒

Yes
はい

☐

No
いいえ

(Day/Month/Year Filed)
(出願年月日)

☐

Yes
はい

☐

No
いいえ

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, Section 119(e) of any United States provisional application(s) listed below.

(Application No.)
(出願番号)

(Filing Date)
(出願日)

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, Section 120 of any United States application(s), or Section 365(c) of any PCT International application designating the United States, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code Section 112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, Section 1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of application.

(Status: Patented, Pending, Abandoned)
(現況: 特許許可済、係属中、放棄済)

(Status: Patented, Pending, Abandoned)
(現況: 特許許可済、係属中、放棄済)

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Japanese Language Declaration

(日本語宣言書)

委任状：私は下記の発明者として、本出願に関する一切の手続きを米特許商標局に対して遂行する弁理士または代理人として、下記の者を指名いたします。

(弁理士、または代理人の指名及び登録番号を明記のこと)

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith: (list name and registration number)

Norman F. Oblon, Reg. No. 24,618; Marvin J. Spivak, Reg. No. 24,913; C. Irvin McClelland, Reg. No. 21,124; Gregory J. Maier, Reg. No. 25,599; Arthur I. Neustadt, Reg. No. 24,854; Richard D. Kelly, Reg. No. 27,757; James D. Hamilton, Reg. No. 28,421; Eckhard H. Kuesters, Reg. No. 28,870; Robert T. Pous, Reg. No. 29,099; Charles L. Gholz, Reg. No. 26,395; William E. Beaumont, Reg. No. 30,996; Jean-Paul Lavalleye, Reg. No. 31,451; Stephen G. Baxter, Reg. No. 32,884; Richard L. Treanor, Reg. No. 36,379; Steven P. Weihrouch, Reg. No. 32,829; John T. Goolkasian, Reg. No. 26,142; Richard L. Chinn, Reg. No. 34,305; Steven E. Lipman, Reg. No. 30,011; Carl E. Schlier, Reg. No. 34,426; James J. Kulbaski, Reg. No. 34,648; Richard A. Neifeld, Reg. No. 35,299; J. Derek Mason, Reg. No. 35,270; Surinder Sachar, Reg. No. 34,423; Christina M. Gadiano, Reg. No. 37,628; Jeffrey B. McIntyre, Reg. No. 36,867; William T. Enos, Reg. No. 33,128; Michael E. McCabe, Jr., Reg. No. 37,182; Bradley D. Lytle, Reg. No. 40,073; and Michael R. Casey, Reg. No. 40,294, with full powers of substitution and revocation.

書類送付先

Send Correspondence to:

OBLON, SPIVAK, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.
FOURTH FLOOR
1755 JEFFERSON DAVIS HIGHWAY
ARLINGTON, VIRGINIA 22202 U.S.A.

直接電話連絡先：(名前及び電話番号)

Direct Telephone Calls to: (name and telephone number)

(703) 413-3000

単独発明者または第一の共同発明者の氏名	Full name of sole or first joint inventor Sanae TAGAMI
発明者の署名	Inventor's signature <i>Sanae Tagami</i>
日付	Date Sep.05, 2000
住所	Residence Chiba-ken, Japan
国籍	Citizenship Japan
郵便の宛先	Post Office Address 1280 Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba-ken, Japan
第二の共同発明者の氏名	Full name of second joint inventor, if any <i>Hidetsugu Ikeda</i>
第二の共同発明者の署名	Second joint Inventor's signature Hidetsugu IKEDA
日付	Date Sep.05, 2000
住所	Residence Chiba-ken, Japan
国籍	Citizenship Japan
郵便の宛先	Post Office Address 1280 Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba-ken, Japan

(第三以降の共同発明者についても同様に記載し、署名すること)

(Supply similar information and signature for third and subsequent joint inventors.)

Japanese Language Declaration
(日本語宣言書)

第三の共同発明者の氏名	Full name of third joint inventor, if any Chishio HOSOKAWA
第三の共同発明者の署名 日付	Third joint Inventor's signature Date <i>Chishio Hosokawa</i> Sep.05, 2000
住所	Residence Chiba-ken, Japan
国籍	Citizenship Japan
郵便の宛先	Post Office Address 1280 Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba-ken Japan

第四の共同発明者の氏名	Full name of fourth joint inventor, if any Takashi ARAKANE
第四の共同発明者の署名 日付	Fourth joint Inventor's signature Date <i>Takashi Arakane</i> Sep.05, 2000
住所	Residence Chiba-ken, Japan
国籍	Citizenship Japan
郵便の宛先	Post Office Address 1280 Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba-ken, Japan

第五の共同発明者の氏名	Full name of fifth joint inventor, if any
第五の共同発明者の署名 日付	Fifth joint Inventor's signature Date
住所	Residence
国籍	Citizenship
郵便の宛先	Post Office Address

第六の共同発明者の氏名	Full name of sixth joint inventor, if any
第六の共同発明者の署名 日付	Sixth joint Inventor's signature Date
住所	Residence
国籍	Citizenship
郵便の宛先	Post Office Address

(第六またはそれ以降の共同発明者に対しても同様な情報および署名を提供すること。)

(Supply similar information and signature for third and subsequent joint inventors.)